Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

162. BAND, 4. HEFT

MIT 10 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 19. JUNI 1958)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1958

Z. anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 130131

J. F. Bergmann
München, 27 Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 162 **Inhaltsverzeichnis** Heft 4

Originalabhandlungen Seite

Bonauguri, E., und G. C. Bernardi, Über die thermische Analyse von organischen Verbindungen und die Anwendung dieser Analysenmethode bei Isomeren-Systemen. Mit 9 Textabbildungen 241

Singh, B., S. S. Sahota and I. Singh, Potassium Persulphate as Volumetric Reagent. Determination of Organic Derivatives of Hydrazine 256

Skoda, W., und J. Schurz, Stickstoffbestimmung in Hochpolymeren 259

Majumdar, A. K., and J. G. Sen Gupta, Gravimetric Determination of Thorium and Zirconium. Quinaldinic Acid as a Reagent 262

Schuhknecht, W., und H. Schinkel, Beitrag zur Deutung von Verdampfungs-, Zersetzungs- und Anregungsvorgängen in Flammen. Der Einfluß von Aluminium, Kieselsäure und Phosphorsäure auf die flammenphotometrische Erdalkalibestimmung. Mit 1 Textabbildung 266

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Universität Milano (Italien)

Über die thermische Analyse von organischen Verbindungen und die Anwendung dieser Analysenmethode bei Isomeren-Systemen

Von

E. Bonauguri und G. C. Bernardi

Mit 9 Textabbildungen

(Eingegangen am 14. August 1957)

Einleitung

Theoretisch sollte bei der Abkühlung eines reinen geschmolzenen Stoffes ein Temperatur-Zeit-Diagramm wie in Abb. 1 erhalten werden. Bei Mischungen aus zwei oder mehr Bestandteilen müßte man eine Linie nach AMP in Abb. 2 bekommen. Praktisch sind solche Fälle selten. Im allgemeinen bekommt man Kurven entsprechend der gestrichelten Linie in Abb. 1 oder der Kurve $ABCD$ in Abb. 2, da während der Abkühlung ein metastabiler, als Unterkühlung bekannter Zustand auftritt. Daher

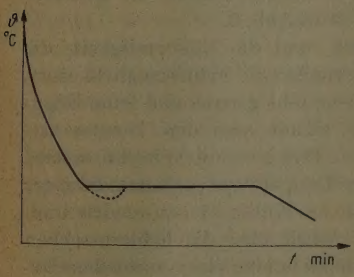


Abb. 1 Erstarrungskurve eines reinen Stoffes

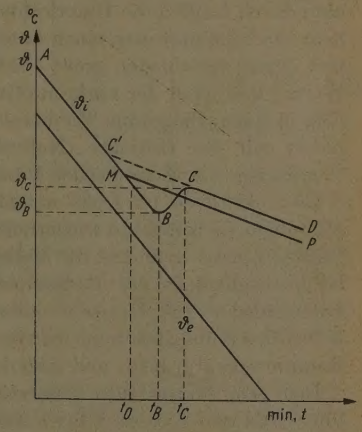


Abb. 2. Diagramm zur Ableitung des wahren Erstarrungspunktes

bereitet es Schwierigkeiten, die Erstarrungstemperatur von Mischungen zu bestimmen. Man sieht schon aus der Abb. 2 daß man aus den Temperaturen ϑ_B und ϑ_C die wirkliche Temperatur ϑ_M nicht ohne weiteres ermitteln kann.

Unter den verschiedenen Verfassern, die sich mit der thermischen Analyse beschäftigt haben, gibt es einige, die die angedeuteten Schwierig-

keiten überhaupt vernachlässigen und ϑ_C als Erstarrungstemperatur ansehen, während andere sich wohl mit dieser Frage beschäftigen, sie aber ungenau lösen.

Zu den letzten gehören Bell u. Mitarb.[4,5,6], die mit Recht die Temperaturen ϑ_B und ϑ_C ausschließen, weil B von der Impfzeit und C von den aktuellen Wärmeübertragungsbedingungen abhängen. Sie schlagen aber vor, die Temperatur des Punktes C', als Schmelztemperatur anzusehen. Dies ist jedoch fehlerhaft, weil beim Punkt C' eine andere Zusammensetzung der Mischung vorliegt.

Besser ist die von Andrews, Kohmann u. Johnston[1] vorgeschlagene Methode. Diese Verff. stellen fest (Abb. 2), daß jeder Temperatur unter M eine bestimmte Zusammensetzung der zurückbleibenden Flüssigkeit, eine bestimmte Menge des auskristallisierten Bestandteils und eine bestimmte Menge der entwickelten Wärme entsprechen. Diese Größen sind voneinander abhängig.

Die genannten Verfasser berechnen die entwickelte Wärme, indem sie die Fläche zwischen der Kurve ϑ_i und der der Badtemperatur entsprechenden Kurve ϑ_e innerhalb der Abszissen t_o und t_c ausmessen. Man führt mehrere Messungen an ein und derselben Mischung durch, indem man durch Impfen die Unterkühlung bei verschiedenen Punkten B aufhebt. So bekommt man einen unterschiedlichen Verlauf der Strecke BC und damit verschieden große Flächen. Da die Fläche der entwickelten Wärme und auch der auskristallisierten Menge proportional ist, erhält man in einem Diagramm Temperatur ϑ_e-Fläche eine Gerade; ihr Schnittpunkt mit der Ordinate (Nullwert der Fläche) liefert die gesuchte Temperatur des theoretischen Punktes M in Abb. 2.

Diese Methode ist recht umständlich, und die Notwendigkeit, die Messungen mehrmals zu wiederholen, vermehrt die Fehlermöglichkeiten. Darüberhinaus erfordert die Methode eine sehr genaue und feine Regulationsmöglichkeit der Badtemperatur, damit man den Temperaturunterschied $(\vartheta_i - \vartheta_e)$ konstant halten kann. Dies ist oft nicht leicht; es wird jedoch fast unmöglich, wenn man bei einer Temperatur ϑ_i arbeitet, die unter Raumtemperatur liegt, und man deshalb ein Kühlmittel anwenden muß.

Eine sehr interessante, theoretische Arbeit über die Fehlerursachen führten Skau u. Saxton[38] durch. Die Autoren fanden vier verschiedene Ursachen und konnten feststellen, daß die Fehler in der Nähe des Eutekticums zunehmen. Sie erkannten auch, daß wegen solcher Fehler andere Forscher[16] Zwischenprodukte dort gefunden haben, wo es tatsächlich nur einfache Eutektica gibt. Auch Levin u. Shtern[29] haben ähnliche Fehler gemacht.

Trotz der genauen und sorgfältigen Bestimmung der Fehler haben Skau u. Saxton keine Methode für ihre Ausschaltung entwickelt; vielmehr haben sie bei ihren experimentellen Arbeiten[37] die Methode von Andrews, Kohman u. Johnston[1] angewendet.

Richtige Auslegung der Zeit-Diagramme

Die obengenannten Verfasser wollten die korrigierte Erstarrungstemperatur der Mischung bestimmen, d. h. die Erstarrungstemperatur, die der ursprünglichen Zusammensetzung entspricht. Wichtiger ist es aber, eine eindeutige Beziehung zwischen Zusammensetzung und Erstarrungstemperatur, unabhängig von der ursprünglichen Mischungszusammensetzung zu erhalten.

Aus dem Verlauf der Kurven $ABCD$ in Abb. 2 ergibt sich, daß die nach der Zeit t_B bei der Temperatur ϑ_B plötzlich sich bildende Kristallmenge um so größer ist, je tiefer die Unterkühlung und je höher der Anstieg bis C ist. Die erreichte Temperatur ϑ_C ist von der positiven Differenz zwischen der entwickelten und der an das Bad abgegebenen Wärme abhängig. Wenn die Auskristallisation der kleinen, außer Gleichgewicht sich befindenden Menge in C beendet ist, fängt die normale Kristallisation an. Deren Geschwindigkeit ist wesentlich niedriger, so daß weniger Kristallisationswärme frei wird und damit der Unterschied zwischen entwickelter und ans Kühlbad abgegebener Wärme negativ wird. Beim Punkt C besteht ein Gleichgewicht zwischen den beiden Wärmemengen, deshalb ist C ein Maximum. Vom Punkt C an, wo die Zusammensetzung der Flüssigkeit wegen der Kristallausscheidung längs BC eine andere geworden ist, folgt die Kristallisation der Gleichgewichtslinie zwischen flüssiger und fester Phase.

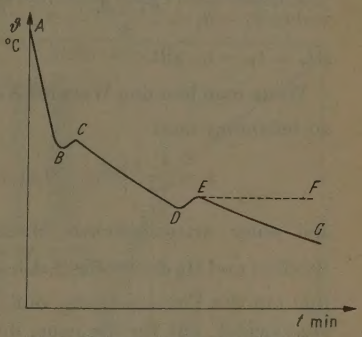


Abb. 3. Erstarrungskurve eines Gemisches aus zwei und mehr Bestandteilen

Besteht die Mischung aus drei oder mehr Bestandteilen, so wiederholt sich bei weiterer Abkühlung der Verlauf der Kurve ABC, d. h. es fängt die Kristallisation eines anderen Bestandteils an (Abb. 3). Bei solchen Mischungen spricht man deshalb von Temperaturen der ersten und zweiten Kristallisation.

Von diesen Betrachtungen ausgehend, bestimmten wir zunächst die theoretische Zusammensetzung der Mischung am Punkt C. Aus den experimentellen Daten des Temperatur-Zeit-Diagramms kann man die übertragenen Wärmemengen ermitteln und daraus die auskristallisierte Menge berechnen.

Für die Wärmebilanz längs AB gilt folgende Gleichung:

$$P \cdot c \cdot (\vartheta_o - \vartheta_B) = KS\,(\vartheta_i - \vartheta_e)\,\Delta t_1 = KS\left(\frac{\vartheta_C + \vartheta_B}{2}\right) - \vartheta_e)\,\Delta t_1$$

$$= \frac{KS}{2}\,[(\vartheta_o - \vartheta_e) + (\vartheta_B - \vartheta_e)]\,\Delta t_1 = \frac{KS}{2}\,[\Delta\vartheta_O + \Delta\vartheta_B]\,\Delta t_1 . \quad (1)$$

(P = Stoffgewicht, c = spez. Wärme der Flüssigkeit und des festen

Stoffes, ϑ_o, ϑ_B = Temperaturen bei A und B (vgl. Abb. 2), ϑ_e = Temperatur des Bades, Δt_1 = Zeitabschnitt $0 - t_B$).

Das Produkt KS kann daraus unmittelbar berechnet werden. Da die auskristallisierende Menge und der Zeitabschnitt $t_B - t_C$ klein sind, und die Temperaturen ϑ_B und ϑ_C eng beieinander liegen, können wir den Wert KS auch längs der Strecke BC beibehalten.

Ist x die längs BC auskristallisierende Menge und λ ihre Erstarrungswärme, so kann man folgende Gleichung aufstellen:

$$x\lambda = \frac{KS}{2}(\Delta\vartheta_B + \Delta\vartheta_C)\,\Delta t_2 + P \cdot c\,(\vartheta_B - \vartheta_C)\,, \qquad (2)$$

wobei $\vartheta_i - \vartheta_e = \frac{\vartheta_B + \vartheta_C}{2} - \vartheta_e = \frac{\vartheta_B - \vartheta_e}{2} + \frac{\vartheta_C - \vartheta_e}{2} = \frac{1}{2}(\Delta\vartheta_B + \Delta\vartheta_C)$ und $\Delta t_2 = t_B - t_C$ gilt.

Wenn man hier den Wert für KS aus (1) einführt $KS = \frac{2P \cdot c}{\Delta t_1} \cdot \frac{\vartheta_o - \vartheta_B}{\vartheta_o + \vartheta_B}$ so bekommt man

$$x = \frac{P \cdot c}{\lambda}\left[(\vartheta_C - \vartheta_B) + (\vartheta_o - \vartheta_B)\frac{\Delta\vartheta_B + \Delta\vartheta_C\,\Delta t_e}{\Delta\vartheta_o + \Delta\vartheta_B\,\Delta t_1}\right]. \qquad (3)$$

Bei einer ursprünglichen Mischungszusammensetzung von A g des Stoffes 1 und B g des Stoffes 2, d. h. $a\% = \frac{A}{A+B} \cdot 100$ und $b\% = \frac{B}{A+B} \cdot 100$, und mit der Voraussetzung, daß die Menge x sich aus dem Bestandteil 1 ausscheidet, gilt für die neue, dem Punkt C entsprechende Zusammensetzung

$$a'\% = \frac{A-x}{A+B-x} \cdot 100\,, \qquad b'\% = \frac{B}{A+B-x} \cdot 100\,.$$

Wir besitzen so für jede gemessene Temperatur ϑ_C die Zusammensetzung der Mischung, deren Erstarrungspunkt bei C liegt. Analoge Rechnungen können für Mischungen mit drei oder mehr Bestandteilen durchgeführt werden.

Unsere Methode ist recht genau, da nur folgende vereinfachende Voraussetzungen gemacht werden:

a) Der Wert des Produktes KS bleibt konstant.

b) Die spezifische Wärme der Mischung vor und nach dem Auskristallisieren der kleinen Menge x ist die gleiche.

c) Die logarithmische wird durch die einfache Temperaturdifferenz ersetzt.

Wie man sieht, sind diese Vereinfachungen in den betrachteten Temperaturgebieten durchaus zulässig. Gegenüber anderen Methoden hat unsere Korrektur den Vorteil, daß sie unempfindlich gegen die unvermeidliche Vergrößerung der Unterkühlung in der Nähe des Eutekticums ist.

Es ist zu bemerken, daß bei drei oder mehr Bestandteilen die sich ausscheidende Menge x in der Nähe der biphasischen Linien nicht so große Werte erreichen darf, daß sich gleichzeitig Kristalle von zwei Bestandteilen bilden können. In solchem Falle würde sich ein anderes Gleichgewicht einstellen und jede Korrektur der Zusammensetzung unmöglich sein.

Anwendung auf die binären Systeme und das ternäre System der drei Mononitrotoluole

Um unsere Auslegung der Temperatur-Zeit-Diagramme der thermischen Analyse experimentell zu prüfen, haben wir die Fest-Flüssig-Gleichgewichtskurven der drei Nitrotoluole (Ortho, Meta und Para) bestimmt. Diese drei Isomeren zeigen innerhalb eines weiten Mischungsgebietes nahezu ideales Verhalten. Dies ermöglicht eine sorgfältige Kontrolle der Methode. Andererseits können an Hand dieser Diagramme die Gültigkeitsgrenzen der Gesetze der idealen Lösungen bei der Anwendung auf Isomerengemische bestätigt werden.

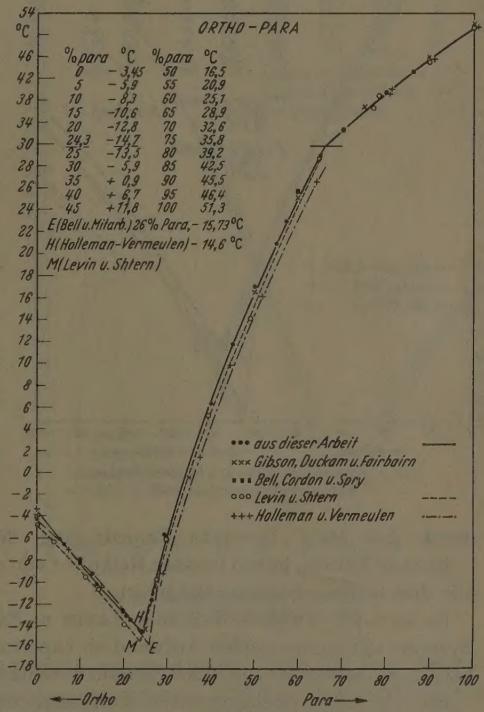

ORTHO - PARA
% para °C % para °C
0 − 3,45 50 16,5
5 − 5,9 55 20,9
10 − 8,3 60 25,1
15 −10,6 65 28,9
20 −12,8 70 32,6
24,3 −14,7 75 35,8
25 −15,3 80 39,2
30 − 5,9 85 42,5
35 + 0,9 90 45,5
40 + 6,7 95 46,4
45 +11,8 100 51,3
E (Bell u. Mitarb.) 26% Para, − 15,73 °C
H (Holleman-Vermeulen) − 14,6 °C
M (Levin u. Shtern)
••• aus dieser Arbeit
××× Gibson, Duckam u. Fairbairn
••• Bell, Cordon u. Spry
ooo Levin u. Shtern
+++ Holleman u. Vermeulen
Ortho
Para

Abb. 4. Schmelzdiagramm des binären Systems Ortho-Para-Mononitrotoluol

Soweit uns bekannt ist, ist dieses das erste ternäre, aus Isomeren bestehende System, das experimentell durch eine geeignete Anzahl von Messungen bestimmt wird. In den früheren Arbeiten über dieses Thema[2,26] sind zu wenig Messungen (von 2—16) durchgeführt worden. Untersuchungen über das Flüssig-Fest-Gleichgewicht von binären Mischungen der drei Nitrotoluole sind von mehreren Forschern angestellt worden. Das ternäre System ist nur zum Teil erforscht, aber auch diese Ergebnisse sind unbrauchbar, da

fast alle Verfasser die Temperatur im Punkte *C* in Abb. 2 der Erstarrungstemperatur gleichsetzen und Bell u. Mitarb.[4,5,6] die schon oben erwähnten Fehler begehen.

Die älteren Arbeiten über diesen Gegenstand gehen auf Holleman unter Mitarbeit von van den Arend[21] und von Vermeulen[22,23,39] zurück. Sie haben die Kurve des binären Systems Ortho-Para aufgestellt und einige Punkte des ternären Systems bestimmt.

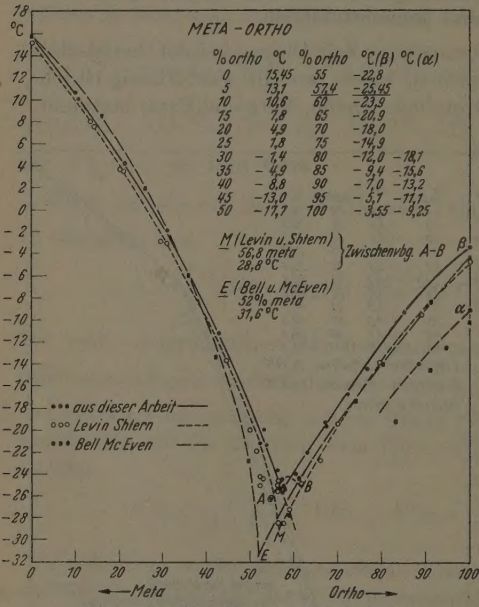


Abb. 5. Schmelzdiagramm des binären Systems Meta-Ortho-Mononitrotoluol

In einer Arbeit von Gibson, Duckam u. Fairbairn[16] werden mit einer ungenügenden Zahl von Messungen die binären Systeme Ortho-Para und Meta-Para untersucht. Bei letzterem gibt es nach diesen Verfassern kein Eutekticum, sondern eine waagerechte Strecke, die die Bildung einer Zwischenverbindung anzeigt. Dann erweitern sie ihre Versuche auf solche Mischungen, die Ortho und Para in einem bestimmten Verhältnis (75% Ortho und 25% Para) und kleine Mengen von Meta enthalten, und bestimmen die durch das Meta bewirkte Erniedrigung des binären Eutekticums.

Bell u. Mitarb. haben in einer Reihe[4,5,6] von experimentellen Arbeiten alle drei binären Systeme festgelegt.

Es sei noch erwähnt, daß auch Levin u. Shtern[29] die drei binären Systeme mit einem großen Aufwand an experimenteller Arbeit erforscht haben. Sie sprechen von einer Zwischenverbindung ($Ortho_3$-$Meta_2$).

Die von allen obengenannten Verfassern erhaltenen Werte sind in Abb. 4, 5 u. 6 im Vergleich mit unseren Ergebnissen aufgenommen. Bei solchem Vergleich zeigt sich, daß:

1. die von den verschiedenen Forschern verwendeten Stoffe ungleiche und niedrige Reinheitsgrade besitzen, weshalb die entsprechenden Erstarrungspunkte desselben Stoffes sehr verschieden sind;

2. einige Verfasser die Existenz von Zwischenverbindungen bestätigen, andere sie nicht anerkennen;

3. einige Kurven Krümmungen und Wendepunkte haben, was bei etwa idealen Systemen nicht begründet ist;

4. eine befriedigende Übereinstimmung zwischen den verschiedenen Verfassern nur bei dem Paar Ortho-Para vorhanden ist, während bei den anderen Paaren die Abweichungen sogar bis zu 10,4° C bei einer bestimmten Zusammensetzung, und bis zu 10% der Zusammensetzung bei einer bestimmten Temperatur betragen.

Die Ursache dieser Unterschiede sind ungenügend gereinigte Produkte, Mangel an experimenteller Arbeit, Mißdeutung der Ergebnisse (Verwechslung von Punkten, die zu zwei Zweigen einer Kurve gehören) und falsche Auslegung der Zeitkurven (vgl. auch Skau u. Saxton[38]). Das wird auch dadurch bewiesen, daß bei dem Ortho-Para-Paar die Übereinstimmung ziemlich gut ist, eben deshalb, weil in diesem Fall die Unterkühlung immer kleiner als bei den anderen Paaren ist.

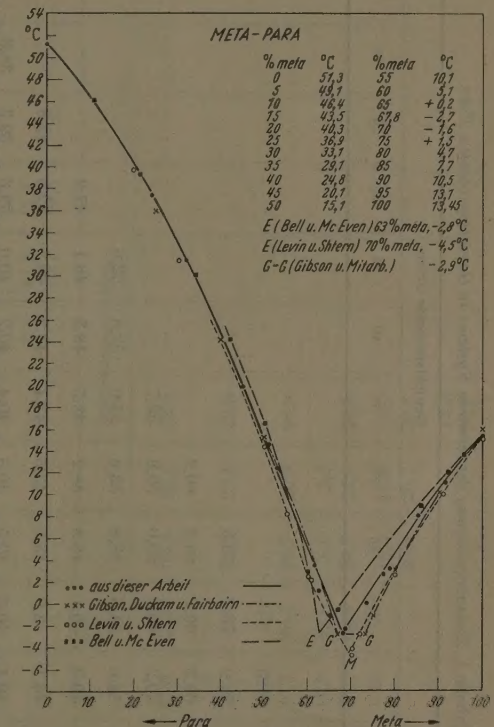

META-PARA
% meta °C % meta °C
0 51,3 55 10,1
5 49,7 60 3,1
10 48,4 65 + 0,2
15 47,5 67,8 − 2,7
20 46,3 70 − 1,6
25 36,9 75 + 1,5
30 33,1 80 4,7
35 29,1 85 7,7
40 24,8 90 10,5
45 20,1 95 13,7
50 15,1 100 13,45
E (Bell u. Mc Even) 63% meta, −2,8°C
E (Levin u. Shtern) 70% meta, −4,5°C
G-G (Gibson u. Mitarb.) −2,9°C
••• aus dieser Arbeit
××× Gibson, Duckam u. Fairbairn
ooo Levin u. Shtern
••• Bell u. Mc Even
E G G
M
Para
Meta

Abb. 6. Schmelzdiagramm des binären Systems Meta-Para-Mononitrotoluol

Man kann also abschließend sagen, daß bis jetzt die drei binären Systeme nur unzureichend untersucht sind, während das ternäre völlig unbekannt ist. Wir haben deshalb in unserer Arbeit nicht nur das ternäre System sondern auch die binären Systeme experimentell untersucht. Es sind 18 Daten in dem System Ortho-Para, 25 in dem System β-Ortho-Meta, 2 in dem System α-Ortho-Meta, 18 in dem System Meta-Para und 69 in dem ternären System ausgewählt worden. Die Kriterien für die

Tabelle 1. *Zusammensetzung des ternären Systems in Gewichtsprozenten Para*

Erstarrungstemperatur °C	Gewichtsprozente Ortho														
	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75
45	88,3	88,9													
40	79,9	80,2	80,5												
35	72,7	72,9	73,0	73,2	73,3										
30	66,2	66,2	66,2	66,2	66,2	66,2									
25	60,4	60,3	60,2	60,1	60,0	59,9	59,7								
20	55,0	54,8	54,6	54,5	53,8	53,6	53,0	52,8	52,6						
15	49,8	49,5	49,3	49,1	48,9	48,7	48,5	48,3	48,1	47,9					
10	44,6	44,4	44,1	43,9	43,7	43,5	43,4	43,2	43,1	42,9	42,8				
5	40,1	40,2	40,4	40,5	40,5	40,5	40,4	40,2	40,0	39,6	39,3	38,6			
0	35,5	35,9	36,1	36,3	36,5	36,5	36,5	36,4	36,2	35,9	35,6	35,1	34,4		
— 2,7	33 26,7	33,5 21,4	33,9 16,4	34,1 11,4	34,3 6,5	34,4 1,9	34,5	34,5	34,4	34,2	33,9	33,4	32,8		
— 5	31,3 29,7	31,9 24,2	32,4 19	32,6 14,2	32,8 9,5	33 4,8	33 0,1	32,9	32,7	32,5	32,2	31,7	31,2		
— 10			29,5 25	29,8 20	29,9 15,1	30 10,4	29,9 5,8	29,7 1,3	29,6	29,4	29,3	28,7	28,3	27,7	

Tabelle 1 *(Fortsetzung)*

— 14,75				26,9 25,2	26,9 20,5	26,9 15,6	26,9 11,0	26,8 6,5	26,8 1,8	26,8	26,5	26,2	25,8	25,2	24,5
— 20						23,7 21,2	24,0 16,5	24,2 11,7	24,1 6,9	23,7 2	23,5	23,1	23,0		
— 25,45								20,6 16	20,7 11,1	20,7 6,5	20,5 2,1				
— 30									17,2 15,1	17,2 10,5					
	Gewichtsprozente Meta														
— 5	31,3	31,9	32,3	32,7	32,8	33,0	33,0								
— 10	9,0 28,1	4,7 28,7	0,8 29,2	29,5	29,5	29,8	29,9								
— 14,75	18,7 25,2	13,5 25,8	8,7 26,3	4,0 26,7	26,7	26,8	26,9								
— 20,0			17,7 23,4	12,8 23,8	8,0 24,1	3,2 24,1	24,3								
— 25,45					15,5 20,6	10,9 20,7	6,5 20,7								
— 30							12,8 17,2								

Auswahl dieser Daten aus den zahlreichen experimentellen Messungen waren der Verlauf der entsprechenden Zeitkurve, die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse und die Übereinstimmung mit den anderen Werten.

Die ausgewählten Werte sind in den Diagrammen (Abb. 4, 5, 6) deutlich gekennzeichnet. Die interpolierten Werte der binären Systeme nach

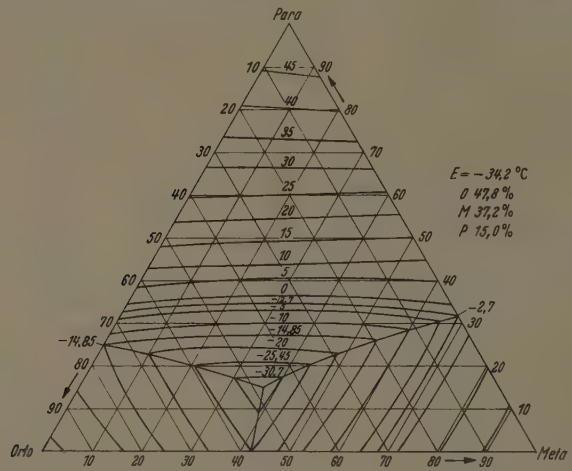


Abb. 7. Schmelzdiagramm des ternären Systems Ortho-Meta-Para-Mononitrotoluol

regelmäßiger Zunahme der Zusammensetzung sind in denselben Abbildungen enthalten. Die experimentellen und interpolierten Werte des ternären Systems sind in Tab. 1 (S. 248) und Abb. 7 wiedergegeben.

Bestätigung der Methode durch theoretische Kontrolle

Für ideale Systeme gilt nach der van t'Hoffschen Isochore die Gleichung

$$\ln N_i = -\frac{\Delta Ho}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_i}\right) + \frac{\alpha}{R}\ln\frac{T}{T_i}$$

oder

$$\ln N_i = -\frac{\Delta Ho}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_i}\right) + \frac{\alpha}{R}\ln\frac{T}{T_i} + \frac{\beta}{R}(T - T_i),$$

wobei die Enthalpie im 1. Fall eine lineare Funktion der Temperatur, im 2. Fall eine höhere Funktion ist, die mit Hilfe von Korrekturgliedern ausgedrückt wird.

Wenn wir die obige Gleichung für jeden der i-Bestandteile schreiben, können wir die Beziehung zwischen $(\ln N_i)$ und $(1/T_i)$ in einem Diagramm darstellen und erhalten fast geradlinige Kurven. Die zu $\Sigma N_i = 1$ gehörige Temperatur liefert die Zusammensetzung des Eutekticums.

Unsere experimentellen Daten sind in Abb. 8 dargestellt, aus der deutlich sichtbar ist, daß die zu einem Bestandteil gehörenden Punkte auf ein und dieselbe Linie fallen, und dies unabhängig von dem ursprünglichen System. Dies bestätigt nicht nur die Idealität des Systems, sondern gleichzeitig auch die Genauigkeit der Ergebnisse. Überdies sind die Zahlen auch eine Stütze für unsere Methode der Auslegung der Zeitkurven.

Das alles gilt aber exakt nur für die binären Systeme, beim ternären System ist die Gültigkeit begrenzt. Bisweilen ist hier der Gehalt an dem früher auskristallisierenden Bestandteil verhältnismäßig groß. Die festgestellten Punkte fallen zunächst wohl auf die schon gezeichneten Linien, doch je näher die Zusammensetzung an das ternäre Eutekticum herankommt, desto komplizierter wird der Verlauf der Kurven, vor allem für das Paraisomere. Das System kann also jenseits bestimmter Werte der Zusammensetzung, d. h. gegen die mittlere Zone des Diagramms (Abb. 7), durchaus nicht mehr als ideal angesehen werden. Infolgedessen ist die Extrapolierung aus wenigen experimentellen Daten, wie es bei[2,24,26,27] geschieht, gefährlich, und zeitigt fehlerhafte Ergebnisse.

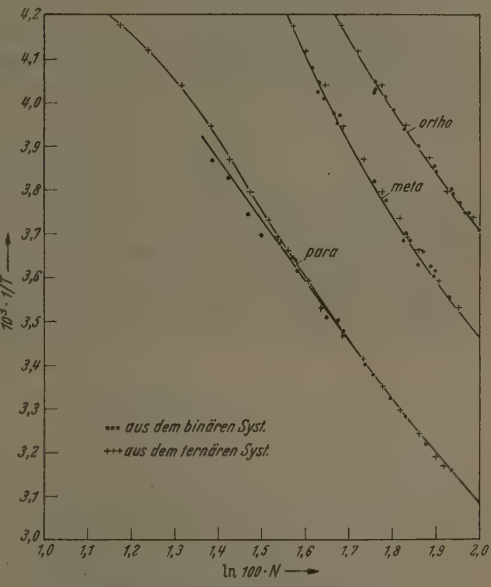


Abb. 8. Darstellung der experimentellen Daten im Diagramm ln N gegen $1/T$

Berechnung der Schmelzwärme

An Hand der experimentellen Daten und der ersten der obengenannten Gleichungen ist es jetzt möglich, mit der Methode der kleinsten Quadrate die wahrscheinlichsten Werte für ΔH_o und α zu errechnen. Aus diesen kann man leicht $\Delta H = \Delta H_o + \alpha T$ bei der Schmelztemperatur ermitteln. Man erhält die in Tab. 2 zusammengestellten Werte:

Tabelle 2

	$t°C$	$T°K$	ΔH_s	α	ΔH_f cal/mol	ΔH_f cal/g	Literaturwerte
Ortho	—3,55	269,55	—7753,6	42,4	3745	27,34	Ortho α 20,02[32] Ortho β 26,4[32]
Meta	15,45	288,65	3270,0	0,278	3349	24,44	24,5[21]; 23,8[12]
Para	51,3	324,40	—3258,0	22,7	4097	29,91	26,91[3]; 29,3[12]

Von den in der letzten Spalte der Tabelle zusammengestellten Literaturwerten stimmen nur einige mit unseren Ergebnissen überein, was wir darauf zurückführen, daß die von den verschiedenen Verfassern angewendeten Methoden nicht immer richtig sind.

Analytische Anwendung

Es ist bekannt, daß die rein chemischen Analysenmethoden von Mischungen der Mononitrotoluole[14,17,18,20,21,22,23,30,33,34,36] alle umständlich und ungenau sind. Die Einführung einer physikalischen, einfachen und sicheren Methode scheint also sowohl für die wissenschaftliche Forschung als auch für die Werklaboratorien vorteilhaft zu sein.

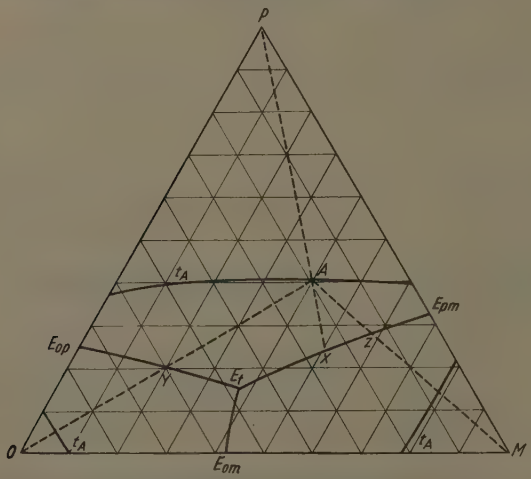


Abb. 9. Schmelzdiagramm des ternären Systems Ortho-Meta-Para-Mononitrotoluol zur Erläuterung der Analysenmethode

Betrachten wir das Diagramm der Abb. 9, in dem die Isothermen, die Eutektica und die biphasischen Linien eingezeichnet sind. A sei der eine unbekannte Mischung darstellende Punkt und t_A sei die Temperatur ihrer ersten Auskristallisation. Im ungünstigsten Fall gibt es eine Isotherme t_A in allen Gebieten des Diagramms. Man bestimmt zunächst das Gebiet, in dem die Mischung liegt. Dazu nimmt man drei

Proben der zu prüfenden Mischung und fügt zu jeder eine kleine Menge eines Bestandteils, z. B. zur ersten Probe das Para-, zur zweiten das Ortho-, zur dritten das Meta-Isomere und läßt abkühlen. Eine von den drei Proben wird jetzt eine höhere Temperatur als t_A aufweisen, die anderen zwei Proben werden eine tiefere als t_A zeigen. Die Mischung A liegt im Gebiet desjenigen Bestandteils, dessen Zuführung die Erhöhung der Kristallisationstemperatur verursacht hat, z. B. des Para in Abb. 9.

Man nimmt jetzt zwei neue Proben, denen man jeweils eine große Menge der anderen zwei Bestandteile zufügt, so daß die entsprechenden darstellenden Punkte gegen deren Gebiete wandern. Die Menge soll so gewählt werden, daß im Grenzfall einer in der Nähe einer Seite des darstellenden Dreiecks liegenden Mischung der darstellende Punkt auch noch sicher bis ins Gebiet des gegenüberliegenden Bestandteils wandert, beim obengenannten Beispiel des Para-Isomeren in die Bereiche $OE_{OP}E_T$ E_{OM} und $M\,E_{PM}E_T\,E_{OM}$.

Die Erstarrungstemperaturen dieser neuen Mischungen ergeben zusammen mit der entsprechenden Temperatur der ursprünglichen Mischung die Punkte X, Y, Z. Verbindet man P mit X, O mit Y und M mit Z, so scheiden sie sich in der Nähe des ursprünglichen darstellenden Punktes A; gewöhnlich ist diese Umgebung ein sehr kleines, auf der Isotherme t_A liegendes Dreieck, weil die Erstarrungstemperaturen nur mit gewissen Fehlern bestimmt werden können, wie oben bereits erläutert worden ist.

Die dort vorgeschlagene Korrektur der Zusammensetzung kann aber bei unbekannten Mischungen und Kristallisationslinien nicht durchgeführt werden. Wir fanden jedoch, daß die praktische Ungenauigkeit des Dreiecks von der Größenordnung der experimentellen Fehler ist.

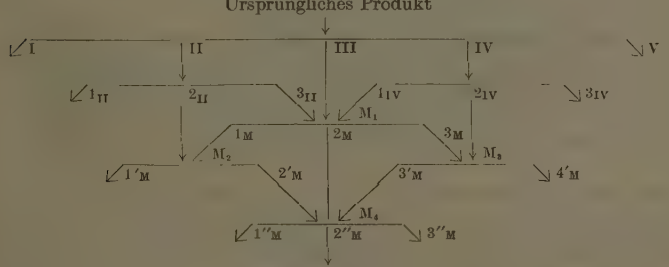
Experimentelles

Die Reinigung der Produkte war eine langwierige Arbeit. Die physikalischen Eigenschaften waren nur ungenau bekannt, da die Daten der verschiedene Verfasser[5,6,7,8,11,13,15,21,22,23,25,28,29,31] sehr von einander abweichen. Wir setzten die Reinigung so lange fort, bis die physikalischen Eigenschaften unverändert blieben.

Die Ortho- und Metaverbindungen wurden mehrmals der fraktionierten Destillation im Vakuum (~ 1 mm Hg) unterworfen; dazu wurde eine Säule mit 30 mm Innendurchmesser und 600 mm Höhe mit Berl-Füllkörpern (6×6) aus feinem V 2A Stahlnetz so gefüllt, daß die Wirkungsoberfläche ~ 2,10 m² betrug.

Zur vollständigen Reinigung wurden Umkristallisationen und Destillationen nach folgendem Schema abwechselnd viermal wiederholt.

Schema



Die Reinigung der Paraverbindung ist wegen ihres hohen Schmelzpunkts leichter. Nach einer Vakuumdestillation, zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol und einer Kristallisation aus Benzol erhält man ein reines Produkt.

In Tab. 3 sind einige aus der Literatur genommenen Werte der physikalischen Eigenschaften im Vergleich mit den von uns beobachteten Werten gesammelt.

Tabelle 3

	β Ortho	α Ortho	Meta	Para
δ (20° C)	1,1629[10]	—	1,15712[19]	—
δ (60° C)	1,1236[9]	—	—	1,11788[11]
n^{15} (H_α)	1,54231[19]	—	1,54229[19]	1,53123[11]
Fp° C	— 4[16]	— 9,27[8,13]	16,0[16]	51,5[16]
	— 4,45[5]	— 10,5[5]	15,4[29]	51,3[5]
	— 4,7[29]	— 10,37[6]	15,53[6]	51,2[29]
	— 3,4[22,23]	— 9,5[22,23]	16,05[13]	54,4[21]
	— 3,17[8,13]	—	16,10[8]	51,4[22,23]
				51,65[11]
				52,1[15]
				51,6[8]
Fp (beob.) ° C	— 3,55	— 9,25	15,45	51,3
	220,4[25]	—	231,87[7]	238,34[7]
Kp ° C	221,85[28]	—	232,6[8]	238,4[8]
(760 mm Hg)	220,7	—	—	238,9[31]
	221,7[8]			
Kp (beob.) ° C	217,5	—	230,3	—

Die Apparatur zur Bestimmung der Kristallisationspunkte ist einfach. In einem Zylindergefäß (⌀ 160 mm, H 190 mm) befindet sich ein zweites Gefäß (⌀ 110 mm, H 160 mm), in das man die Kühlmischung bringt. Zwischen den beiden Gefäßen sichert etwas Glaswolle eine gute Isolierung; zwei Fenster ermöglichen die Beobachtung des Innenraumes.

Durch eine Bohrung im Deckel hängt ein großes Reagensglas (⌀ 36 mm), darin ein zweites, durch einen 30 mm dicken Korkring festgehaltenes, vom vorigen durch einen Luftzwischenraum getrenntes Reagensglas (⌀ 20 mm). In dieses bringt man die zu untersuchende Mischung.

Ein sehr genaues Thermometer (0,1° C Einteilung) und ein spiralförmiger Stahldraht als Rührer befinden sich ebenfalls im zweiten Reagensglas. Es wird mit etwas Watte gegen die Luftfeuchtigkeit geschützt. Ein drittes Reagensglas benutzt man zur Erzeugung von Impfkristallen: Man hängt in das kleine Auge eines Stahldrahtes ein Tröpfchen der gewählten Flüssigkeit und läßt es bei der tiefen Temperatur des Bades erstarren. Beim Animpfen von Ortho β braucht man gemischte Kristalle Ortho-Para.

Ein zweites Thermometer zeigt die Temperatur des Bades an. Der Rührer bewegt sich senkrecht auf und ab, das bewegende Rührwerk macht 80 u/min. Je nach der gewünschten Temperatur benutzt man folgende Kühlmischungen: Eis-Wasser (0° C); Eis-KCl (— 10°,4C); Eis-NaCl (— 21,2° C); zur Erreichung von Temperaturen von — 30 bis — 55° C dienen Gemische Eis-$CaCl_2 \cdot 6\ H_2O$ in verschiedenen

Verhältnissen und mit verschiedenen Anfangstemperaturen und endlich Trockeneis-Äthylalkohol (— 72° C). Man kann die gewünschten Temperaturen leicht für lange Zeit konstant halten.

Die Mischungen wurden immer durch Einwaage in kleinen, gut getrockneten und gewogenen Kolben bereitet. Für jede Bestimmung zeichnete man die Zeitkurve.

Zusammenfassung

Die Ermittlung der wahren Erstarrungspunkte von Gemischen aus zwei und mehr Bestandteilen bietet in der Praxis erhebliche Schwierigkeiten. Deshalb wird die Möglichkeit untersucht, eine eindeutige Beziehung zwischen Zusammensetzung und Erstarrungstemperatur zu erhalten, indem man nicht eine theoretische Erstarrungstemperatur, sondern die genaue Zusammensetzung für eine bestimmte Temperatur zu ermitteln versucht. Es werden Gleichungen angegeben, mit Hilfe derer für jede gemessene Temperatur die Zusammensetzung der entsprechenden binären Mischung errechnet werden kann. So werden die binären Schmelzdiagramme und das ternäre Schmelzdiagramm der drei Mononitrotoluole bestimmt. Auf der Basis dieser Untersuchungen wird die Grenze der Gültigkeit der idealen Gesetze für Isomerenmischungen festgestellt. Außerdem wird eine einfache, physikalische Analysenmethode für Mischungen von drei Bestandteilen, insbesondere von den drei Nitrotoluolen vorgeschlagen.

Literatur

[1] Andrews, D. H., G. T. Kohman u. J. Johnston: J. physic. Chem. **29**, 914 (1925). — [2] Andrews, D. H.: J. physic. Chem. **29**, 1041 (1925). — [3] Auwers, K.: Z. physik. Chem. **30**, 300 (1899) vgl. diese Z. **44**, 202 (1905). — [4] Bell, J. M., u. C. H. Herty jr.: Ind. Engng. Chem. **11**, 1025, 1125 u. 1128 (1919). — [5] Bell, J. M., E. B. Cordon u. F. H. Spry: Ind. Engng. Chem. **13**, 59 u. 307 (1921). — [6] Bell, J. M., u. J. L. Even: Ind. Engng. Chem. **14**, 536 (1922). — [7] Berliner, J. F. T., u. O. E. May: J. Amer. chem. Soc. **48**, 2630 (1926). — [8] de Beule, P.: Bull. Soc. chim. Belgique **42**, 28 (1933) vgl. diese Z. **128**, 24 (1948). — [9] Bingham, E. C., u. J. A. Geddes: Physica, **5**, 42 (1934). — [10] Brühl, J. W.: Z. physik. Chem. **16**, 193 (1895). — [11] Bureau Intern. des étalons physico-chimiques, Bruxelles, J. de Chim. Phys. **34**, 693 (1937). — [12] Crockford, H. D., u. N. L. Simmons jr.: J. physic. Chem. **37**, 259 (1933). — [13] Deffet, L.: Bull. Soc. chim. Belgique **44**, 41, 97 (1935). — [14] Francis, A. W., u. A. J. Hill: J. Amer. chem. Soc. **46**, 2498 (1924). — [15] Garner, W. E., u. C. L. Abernethy: Proc. Roy. Soc. (London) A **93**, 219 (1921). — [16] Gibson, W. H., R. Ducham u. R. Fairbairn: J. chem. Soc. (London) **121**, 270 (1922). — [17] Glasmann, B.: Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 4260 (1903). — [18] Halfter, G.: diese Z. **128**, 140 (1948). — [19] Hennaut-Roland: Bull. Soc. chim. Belgique **42**, 80 (1933). — [20] Holleman, A. F.: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **27**, 458 (1908) vgl. diese Z. **51**, 393 (1912). — [21] Holleman, A. F., u. J. E. van den Arend: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **28**, 408 (1909). — [22] Holleman, A. F., u. J. Vermeulen: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **33**, 1 (1914). — [23] Holleman, A. F., u. J. Vermeulen: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **33**, 5 (1914). — [24] Johnston, J.: J. physic. Chem. **29**, 882 (1925). — [25] Kahlbaum, G. W. A.: Z. physik. Chem. **26**, 624 (1913). — [26] Kohman, G. T.: J. physic. Chem. **29**, 1048 (1925). — [27] Kohman, G. T., u. D. H. Andrews: J. physic. Chem. **29**, 1317 (1925). — [28] Lécat, M.: Ann.

Soc. Sci. Bruxelles Sér. I **48**, 15 (1928). — [29] Lewin, E., u. I. Stern: J. appl. Chem. (SSSR) **11**, 428 (1938). — [30] Melamed, F., u. J. Hofmann: Ind. organ. Chem. (SSSR) **1**, 615, 1933; vgl. diese Z. **115**, 48 (1938/39). — [31] Neubeck, F.: Z. physik. Chem. **1**, 649 (1887). — [32] Ostromisslensky, I.: Z. physik. Chem. **57**, 341 (1906). — [33] Perje, M. I., u. M. Lobunetz: Bull. Sci. Univ. État Kiev, Sér. chim. **2**, 45 (1936). — [34] Reverdin, F., u. Ch. de la Harpe: Chemiker. Ztg. **12**, 787 (1888) vgl. diese Z. **29** 215 (1890). — [35] Scheuer, O.: Z. physik. Chem. **72**, 523 (1910). — [36] Schoen, G. A.: Chemiker Ztg. **12**, 494 (1888). — [37] Skau, E. L., u. B. Saxton: J. Amer. chem. Soc. **50**, 2693 (1928). — [38] Skau, E. L., u. B. Saxton: J. physic. Chem. **37**, 183, 197 u. 609 (1933). — [39] Vermeulen, J.: Diss. Amsterdam (1914).

Priv. Doz. Dr. Elisa Bonauguri, Milano (Italien), Universität, Via Grossich 17

Chemistry Department, Panjab University, Hoshiarpur (India)

Potassium Persulphate as Volumetric Reagent

Determination of Organic Derivatives of Hydrazine

By

Balwant Singh, S. S. Sahota and Iqbal Singh

(Eingegangen am 25. Februar 1958)

Marshall[8] found that an aqueous solution of persulphuric acid ($H_2S_2O_8$) is a strong oxidising agent and oxidises chromium to chromic acid and ammonia to nitrogen only when a silver salt is present as a catalyst. Dittrich and Bollenbach[4] showed that chloride, bromide and iodide ions could be oxidised to chlorate, bromate and iodate respectively by persulphuric acid when the reaction was catalysed by silver ions. LeBlanc and Eckhardt[1] used persulphate for the quantitative oxidation of Fe^{II} to Fe^{III} at 80° C. Kempf[6] observed that oxalic acid is rapidly and quantitatively oxidised by persulphate in presence of a small amount of silver salt. Willard and Young[13] determined cerium(III) by oxidation with persulphate in presence of silver nitrate as catalyst, followed by electrometric titration of excess persulphate with ferrous sulphate, potassium iodide or sodium nitrite. King and Jette[7] recommended persulphate as an oxidimetric standard in iodometry. Yost and Claussen[14] oxidised vanadyl ion to vanadic acid with persulphate using silver ion as catalyst. Dehn and Ballard[3] used alkaline persulphate as an analytical reagent for the oxidation of cyanide, ferrocyanide, nitroprusside and thiocyanates to cyanic acid. Another volumetric method has been suggested by Bright and Larrabee[2] and modified by Sandell, Kolthoff and Lingane[10] in which Mn^{II} is oxidised to permanganate by persulphate in hot acid solution in presence of silver ions. Permanganate so formed is estimated by sodium arsenite or by a mixture of sodium arsenite and sodium nitrite. Gopala Rao and co-workers[9] have estimated persulphate by liberating iodine catalytically from potassium iodide and determining

the iodine by a standard thiosulphate solution. The catalysts used were ferrous sulphate and cuprous iodide. Gupta and Ghosh[5] estimated persulphate by direct titration using sodium arsenite as a primary standard. Sodium arsenite and an excess of potassium iodide are taken in the titration mixture which is heated to 80° C and solid sodium bicarbonate is added to it. This is titrated with potassium persulphate. Of the several reductometric methods proposed in the literature for the volumetric determination of persulphate, the iodometric and ferrometric methods are found to be most practicable from the points of view of rate of reaction, accuracy and simplicity. All the volumetric methods proposed so far are indirect and involve the oxidation of certain reducing agents with persulphate.

B. Singh and S. S. Sahota[11] have used sodium metavanadate for the volumetric estimation of some organic derivatives of hydrazine. Each hydrazino group in these compounds is oxidised with a four electron change to nitrogen and water. Recently B. Singh, S. S. Sahota and S. Singh[12] applied sodium hypochlorite to the same purpose. In the present study potassium persulphate is used as volumetric reagent for the direct visual titrations of *hydrazine sulphate*, *phenylhydrazine hydrochloride*, *semicarbazide hydrochloride*, *thiosemicarbazide*, *acetone semicarbazone*, *benzal semicarbazone*, *benzalazine*, *aminoguanidine hydrochloride*, *4-phenyl semicarbazide hydrochloride*, *ethylmethyl ketone semicarbazone*, and *4-hydroxy-3-methoxy benzal semicarbazone* in strong hydrochloric acid medium at room temperature. Iodine monochloride is used as a catalyst and preoxidiser in these redox titrations. The oxidation by persulphate proceeds in accordance with the following equations:

$$N_2H_4 + 2\,S_2O_8^{2-} = N_2 + 4\,H^+ + 4\,SO_4^{2-}$$

$$C_6H_5NH \cdot NH_2 + 2\,S_2O_8^{2-} + H_2O = C_6H_5OH + N_2 + 4\,H^+ + 4\,SO_4^{2-}$$

$$H_2N\,CONHNH_2 + 2\,S_2O_8^{2-} + H_2O = NH_3 + CO_2 + N_2 + 4\,H^+ + 4\,SO_4^{2-}$$

$$H_2NCSNHNH_2 + 5\,S_2O_8^{2-} + 5\,H_2O = NH_3 + CO_2 + SO_3^{2-} + N_2 + 12\,H^+ + 10\,SO_4^{2-}$$

$$(CH_3)_2C : N \cdot NHCONH_2 + 2\,S_2O_8^{2-} + 2\,H_2O = (CH_3)_2CO + N_2 + CO_2 + NH_3 + 4\,H^+ + 4\,SO_4^{2-}$$

$$C_6H_5CH : N \cdot NHCONH_2 + 2\,S_2O_8^{2-} + 2\,H_2O = C_6H_5CHO + N_2 + CO_2 + NH_3 + 4\,H^+ + 4\,SO_4^{2-}$$

$$(C_6H_5CH : N —)_2 + 2\,S_2O_8^{2-} + 2\,H_2O = 2\,C_6H_5CHO + N_2 + 4\,H^+ + 4\,SO_4^{2-}$$

$$HN : C(NH \cdot NH_2)NH_2 + 2\,S_2O_8^{2-} + H_2O = HN : C(OH)NH_2 + N_2 + 4\,H^+ + 4\,SO_4^{2-}$$

$$C_6H_5NHCONHNH_2 + 2\,S_2O_8^{2-} + H_2O = C_6H_5NH_2 + CO_2 + N_2 + 4\,H^+ + 4\,SO_4^{2-}$$

$$C_2H_5(CH_3)C : N \cdot NHCONH_2 + 2\,S_2O_8^{2-} + 2\,H_2O = C_2H_5COCH_3 + N_2 + CO_2 + NH_3 + 4\,H^+ + 4\,SO_4^{2-}$$

$$HO \cdot C_6H_3(OCH_3)CH : N \cdot NHCONH_2 + 2\,S_2O_8^{2-} + 2\,H_2O = HO \cdot C_6H_3(OCH_3)CHO + N_2 + CO_2 + NH_3 + 4\,H^+ + 4\,SO_4^{2-}$$

Experimental

A known amount of each substance was transferred to a conical flask and about 10 ml of water, enough of hydrochloric acid to keep its normality in solution between 6.0 and 7.5 N, 5 ml of 0.02 M iodine monochloride solution and 5 ml of chloroform were added. The mixture was cooled to room temperature and titrated with 0.04 M potassium persulphate solution in the same manner as already described for sodium hypochlorite titration[12]. The end-point was very sharp. Several titrations were performed in each case. From the volume of potassium persulphate solution used, corresponding to the end-point in each titration, the amount of each substance was calculated. Some typical results given in Table 1 show that the substances listed above can be determined by direct titration with potassium persulphate.

Table 1. *Titration of the Organic Derivatives of Hydrazine with 0.04 M $K_2S_2O_8$ Solution*

Substance titrated	Weight of the Substance	
	taken g	found g
$N_2H_4 \cdot H_2SO_4$	0.0130	0.0131
	0.0468	0.0469
$C_6H_5NHNH_2 \cdot HCl$	0.0124	0.0124
	0.0324	0.0326
$H_2NCONHNH_2 \cdot HCl$	0.0112	0.0113
	0.0558	0.0560
$H_2NCSNHNH_2$	0.0073	0.0074
	0.0219	0.0220
$(CH_3)_2C : N \cdot NHCONH_2$	0.0124	0.0125
	0.0348	0.0350
$C_6H_5CH : N \cdot NHCONH_2$	0.0288	0.0290
	0.0558	0.0562
$(C_6H_5CH : N —)_2$	0.0296	0.0298
	0.0844	0.0848
$HN : C(NH \cdot NH_2)NH_2 \cdot HCl$	0.0122	0.0122
	0.0458	0.0460
$C_6H_5NHCONHNH_2 \cdot HCl$	0.0218	0.0219
	0.0588	0.0591
$C_2H_5(CH_3)C : N \cdot NHCONH_2$	0.0264	0.0266
	0.0442	0.0444
$HO \cdot C_6H_3(OCH_3)CH : N \cdot NHCONH_2$	0.0388	0.0389
	0.0532	0.0535

All chemicals used in this investigation were of guaranteed purity. The organic derivatives of hydrazine were prepared by wellknown methods. Potassium persulphate (0,04 M) solution was standardised by the iodometric method of Gopala Rao et al.[9]

Summary

Potassium persulphate has been used as volumetric reagent for the direct determination of hydrazine sulphate, phenyl hydrazine hydrochloride, semicarbazide hydrochloride, thiosemicarbazide, acetone semicarbazone, benzal semicarbazone, benzalazine, aminoguanidine hydro-

chloride, 4-phenyl semicarbazide hydrochloride, ethylmethyl ketone semicarbazone and 4-hydroxy-3-methoxy benzal semicarbazone in hydrochlorid acid medium at room temperature, using iodine monochloride as a catalyst and preoxidiser. Chloroform was used as an indicator. It was coloured violet owing to the liberation of iodine during the titration and became very pale yellow at the end-point due to the formation of iodine monochloride. Normality of the solution with respect to hydrochloric acid was kept between 6.0 and 7.5 N in these redox titrations.

References

[1] LeBlanc, M., and M. Eckhardt: Chem. News **81**, 38 (1900). — [2] Bright, H. A., and C. P. Larrabee: J. Res. nat. Bur. Standards **3**, 573 (1929). — [3] Dehn, W. M., and D. A. Ballard: J. Amer. chem. Soc. **54**, 3264 (1932). — [4] Dittrich, M., and H. Bollenbach: Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 747 (1905). — [5] Gupta, Y. K., and S. Ghosh: Anal. Chim. Acta (Amsterdam) **17**, 379 (1957). — [6] Kempf, R.: Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 3963 (1905); cf. Z. analyt. Chem. **45**, 630 (1906). — [7] King, C. V., and E. Jette: J. Amer. chem. Soc. **52**, 608 (1930). — [8] Marshall, H.: Proc. Roy. Soc. Edinburgh **23**, 163 (1900). — [9] Rao, G. Gopala, and co-workers: Proc. nat. Inst. Sci. India **11**, 331 (1945); **12**, 277 (1946). — [10] Sandell, E. B., I. M. Kolthoff and J. J. Lingane: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **7**, 256 (1935); cf. Z. analyt. Chem. **118**, 360 (1939/40). — [11] Singh, B., and S. S. Sahota: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 285 (1957); cf. Z. analyt. Chem. **161**, 450 (1958). — [12] Singh, B., S. S. Sahota and S. Singh: Z. analyt. Chem. **160**, 429 (1958). — [13] Willard, H. H., and Ph. Young: J. Amer. chem. Soc. **50**, 1379 (1928); cf. Z. analyt. Chem. **79**, 360 (1930). — [14] Yost, D. M., and W. H. Claussen: J. Amer. chem. Soc, **53** 3349 (1931).

Prof. Dr. Balwant Singh, Panjab University College, Hoshiarpur (India)

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Graz

Stickstoffbestimmung in Hochpolymeren

Von

W. Skoda und J. Schurz

(Eingegangen am 1. März 1958)

Einleitung

Die in der Literatur von einigen Hochpolymeren angegebenen Stickstoffgehalte, welche nach der Kjeldahl-Methode ermittelt wurden, weichen in den meisten Fällen merklich von den theoretischen Werten ab. So ergaben beispielsweise Kjeldahl-Bestimmungen für Polyacrylnitril einen Stickstoffgehalt von 24,15% (theoretisch: 26,4%), für Polyvinylpyrrolidon 10,7% (theoretisch: 12,6%) und für Polyvinylcarbazol 6,8% (theoretisch: 7,2%[3]). Die Zersetzung der Substanzen erfolgte in

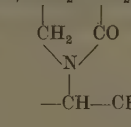
diesen Fällen durch 2—3stündiges Erhitzen mit konz. Schwefelsäure und Kupfersulfat als Katalysator. Der Grund für die Abweichungen vom theoretischen Wert dürfte wohl vor allem darin zu suchen sein, daß das verwendete Aufschlußgemisch nicht zu einer vollständigen Zersetzung der hochpolymeren Substanzen geführt hatte und daher ein Teil des vorhandenen Stickstoffes bei der nachfolgenden Aufarbeitung nicht erfaßt wurde. In einer neueren Arbeit[1], in der Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl an Polyacrylnitril mit verschiedenen Aufschlußgemischen beschrieben sind, werden allerdings nach 2—3stündigem Erhitzen der Substanz mit Schwefelsäure, Kupfersulfat und Natriumsulfat recht gute Ergebnisse erzielt (26,36% N). Trotzdem erschien es uns wünschenswert, nach weiteren Aufschlußgemischen zu suchen, die eine vollkommene Zersetzung der hochpolymeren Substanzen in möglichst kurzer Zeit gewährleisteten.

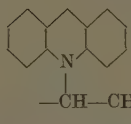
Anfängliche Versuche mit einem Aufschlußgemisch bestehend aus Kupfersulfat, Natriumsulfat, Perhydrol und konz. Schwefelsäure, ergaben keine guten Resultate; wir erhielten z. B. für Polyacrylnitril statt 26,4% N nur 24,95% N. Am günstigsten erwies sich schließlich ein Gemisch von 1 g Kupfersulfat, 0,7 g Quecksilberoxyd, 9 g wasserfreiem Natriumsulfat und 0,5—0,7 g Quecksilber, das dem mit 40 ml konz. Schwefelsäure versetzten Polymerisat (0,3—0,4 g) zugegeben wurde. Schon nach 15—20 min Erhitzungsdauer hatte sich der zu Beginn schwarz gefärbte Kolbeninhalt vollkommen gelöst und dabei eine hellgrüne Färbung angenommen. Die nach verschiedenen Aufschlußzeiten vorgenommenen Stickstoffbestimmungen zeigten, daß schon nach 1stündiger Erhitzungsdauer genaue Werte erhalten wurden, die sich auch nach 3 oder 6stündigem Erhitzen nicht mehr änderten. Die weitere Aufarbeitung der Analysenansätze erfolgte in der bei der Kjeldahl-Methode üblichen Weise. Wie in der Literatur angegeben, wurden der für die Neutralisation der schwefelsauren Lösung verwendeten 40%igen Natronlauge 7 g Natriumthiosulfat zugegeben[2]. Bei Verwendung der ebenfalls empfohlenen Devarda-Legierung[3] resultierten dagegen etwas zu hohe Werte. Als Indicator bei der Rücktitration der überschüssigen 0,2 n Schwefelsäure wurde der Mischindicator 5 der Firma E. Merck, Darmstadt, verwendet (Rotviolett p_H 4,4, Grün p_H 5,8).

Experimentelle Ergebnisse

Als Untersuchungsmaterial wurden folgende Substanzen verwendet (Aschengehalt vernachlässigbar, da < 0,05%):

Polyacrylnitril (K-Wert 103). $-CH_2-CH-$. Farbenfabriken Bayer AG.
$\quad\quad\quad

Polyvinylpyrrolidon, Kollidon (MG 170000).  Badische Anilin- u. Sodafabrik AG.

Polyvinylcarbazol, Lucivan (MG 170000).  Badische Anilin- u. Sodafabrik AG.

Sämtliche Substanzen waren pulverförmige Handelsprodukte, welche für die Bestimmungen im Vakuum bei 60° C getrocknet wurden.

Tabelle 1

	Errechnet % N	Kjeldahl % N	Dumas % N
Polyacrylnitril	26,4	26,3	25,4
Vinyon N	10,5	10,5	10,1
Polyvinylpyrrolidon . .	12,6	12,2	11,0
Polyvinylcarbazol . . .	7,2	7,2	6,2

In Tab. 1 sind die Analysenergebnisse nach der im vorstehenden beschriebenen Methode für die einzelnen Polymerisate angegeben (infolge des Blindwertes des Aufschlußgemisches sind die N-Werte mit einem mittleren Fehler von 0,3% behaftet). Die Stickstoffwerte nach Kjeldahl wurden nach 3stündiger Aufschlußdauer erhalten. Weitere Bestimmungen, die an Polyacrylnitril durchgeführt wurden, zeigten jedoch, daß schon eine 1stündige Zersetzung genügt, um die gleichen Resultate zu erzielen. Die Tab. 2 gibt die bei den verschiedenen Aufschlußzeiten erhaltenen Stickstoffwerte von Polyacrylnitril wieder.

Tabelle 2

Aufschlußdauer Minuten	N-Gehalt in Prozenten
20	25,94
30	26,20
60	26,30
180	26,30
360	26,30

Neben den Kjeldahl-Bestimmungen wurden auch von jeder Substanz Kontrolluntersuchungen nach der Stickstoffbestimmungsmethode nach Dumas durchgeführt. Die dabei erhaltenen Werte sind in Tab. 1 eingetragen; man erkennt, daß sie wesentlich niedriger als die theoretischen und Kjeldahl-Werte liegen. Die Diskrepanzen, die zwischen 3 und 13% betragen, zeigen, daß bei Stickstoffbestimmungen in Hochpolymeren nur die Kjeldahl-Methode zu richtigen Resultaten führt, die

bei der hier beschriebenen Modifikation praktisch mit den theoretischen Werten übereinstimmen. Übrigens wurde auf die Abweichungen bei der Dumas-Methode auch von anderen Autoren hingewiesen[1,3].

Zusammenfassung

Es werden die Ergebnisse von Stickstoffbestimmungen nach der Kjeldahl-Methode an einigen Hochpolymeren (Polyacrylnitril, Vinyon N, Polyvinylpyrrolidon und Polyvinylcarbazol) mitgeteilt. Hierfür wurde ein Aufschlußgemisch verwendet, das schon nach kurzer Erhitzungsdauer sehr gute Resultate liefert.

Den European Research Associates, Brüssel, besonders Herrn Dir. Dr. R. Gilette danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Unserem Institutsvorstand, Herrn Prof. Dr. O. Kratky danken wir für stete Förderung dieser Untersuchungen.

Literatur

[1] Bartels, U.: Textiltechnik und Faserforschung 8, 194/195 (1957). — [2] Houben, J. und Th. Weyl: Methoden der organischen Chemie (Analytische Methoden), Stuttgart: Thieme 1953, S. 238. — [3] Thinius, K.: Analytische Chemie der Plaste. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1952, S. 196, 224, 339.

Dr. J. Schurz,
Institut f. physikal. Chemie der Universität, Graz, Halbärthgasse 5 (Österreich)

Jadavpur University, Calcutta-32 (India)

Gravimetric Determination of Thorium and Zirconium

Quinaldinic Acid as a Reagent

By

A. K. Majumdar and J. G. Sen Gupta

(Eingegangen am 7. März 1958)

Use of quinaldinic acid for the gravimetric and volumetric determination of palladium was reported in our previous communications[2].

Erämetsä[1] reported the use of the said reagent for the estimation of thorium and its separation by a single precipitation from rare earths, though, it would appear from the scanty literature available that no attempts were made either for determining the lowest p_H region where thorium could be quantitatively precipitated or for ascertaining the possibility of its separation from other common elements.

The present work was undertaken to study in details the lowest p_H region where thorium and zirconium were quantitatively precipitated, the smallest quantity of each element determinable by the reagent and the possibility of their separation from the various ions including the rare earths.

Thus, it was found that thorium and zirconium are quantitatively precipitated in cold by the reagent at a p_H 2.7 and 3, respectively, and the precipitate obtained in each case is voluminous and quite insoluble in hot water and that both thorium and zirconium can be separated from ions such as arsenic (As^{3+}), mercury (Hg^{2+}), manganese, magnesium and alkaline earths. A slight co-precipitation of the rare earths with thorium takes place even at a p_H 2.7 and this is substantially eliminated only by a double precipitation. The separation of thorium and zirconium is neither possible from a cold solution nor from a dilute or a concentrated acetic acid solution as under both the conditions they are precipitated together. Zirconium precipitate, however, was found to be partially soluble in acetic acid. By a single precipitation zirconium was separated from almost the whole of the rare earths; slight co-precipitation of the latter, which cannot be eliminated even by a double precipitation, is unavoidable.

Experimental

Reagents and Chemicals. A 2% aqueous solution of recrystallised quinaldinic acid of m. p. 150° C was used as a precipitant.

Stock solutions of thorium and zirconium were prepared from thorium nitrate and zirconium oxychloride and the amount of thorium present in its solution per ml was determined as oxide after precipitation with oxalic acid and that of zirconium in the same way as oxide after precipitation with mandelic acid.

Solution of the rare earths was prepared by dissolving in hydrochloric acid a thorium free rare earth mixture obtained from monazite sand. Solutions of arsenic and calcium were prepared from arsenious oxide and calcium carbonate by dissolving weighed portions of them in hydrochloric acid and the solutions of other metals like mercury, manganese, magnesium, barium and strontium were obtained from their nitrates or chlorides. The strengths of all these solutions were determined by the standard procedures.

Apparatus. A Cambridge p_H indicator was used for all p_H measurements.

Analytical Procedure. An aliquot quantity of a solution of thorium or zirconium was diluted to about 100 ml, the reagent was added in required amount and the solution was just neutralised to congo red. A voluminous precipitate that appeared took a long time to settle in the cold but the precipitate from a hot solution settled very quickly. The precipitate was filtered through a quantitative filter paper, washed with hot water, dried, ignited and weighed.

The results as given in Table 1 (p. 264) indicate that the reagent is suitable for the determination of thoria and zirconia, even when they are present in very small quantities.

Effect of p_H on the Precipitation of Thorium and Zirconium

In order to determine the lowest p_H values where thorium and zirconium could be quantitatively precipitated by the reagent, precipitations were carried out under different p_H conditions adjusted by dilute ammonia. It appears from Table 2 that complete precipitation of thorium takes place at a p_H as low as 2.7 and that of zirconium at a p_H 3.

Table 1. *Determination of Thorium and Zirconium at Different Concentrations*

ThO_2 taken g	p_H	ThO_2 found g	Diff. mg	ZrO_2 taken g	p_H	ZrO_2 found g	Diff. mg
0.2000	4.2	0.2004	+0.4	0.1880	4.1	0.1882	+0.2
0.1449	4.0	0.1448	—0.1	0.1504	3.9	0.1502	—0.2
0.1000	3.8	0.1002	+0.2	0.1128	4.2	0.1130	+0.2
0.0483	3.5	0.0482	—0.1	0.0752	3.5	0.0751	—0.1
0.0242	4.2	0.0240	—0.2	0.0376	4.0	0.0376	±0.0
0.0145	4.0	0.0146	+0.1	0.0188	4.2	0.0188	±0.0
0.0070	4.3	0.0072	+0.2	0.0075	4.3	0.0076	+0.1

Table 2. *Estimation of Thorium and Zirconium at Different p_H Values*
(ThO_2 taken = 0.0483 g; ZrO_2 taken = 0.0188 g)

p_H	ThO_2 obtained g	Diff. mg	p_H	ZrO_2 obtained g	Diff. mg
2.5	0.0466	—1.7	2.6	0.0154	—3.4
2.7	0.0481	—0.2	2.8	0.0180	—0.8
3.0	0.0482	—0.1	3.0	0.0186	—0.2
3.2	0.0484	+0.1	3.2	0.0186	—0.2
3.5	0.0484	+0.1	3.6	0.0188	±0.0
4.0	0.0485	+0.2	4.5	0.0186	—0.2

Table 3. *Separation of Thorium and Zirconium from Foreign Ions*

ThO_2 taken mg	Ion	added mg	p_H	ThO_2 found mg	Diff. mg
48.3	As^{3+}	200	3.0	48.4	+0.1
70.6	Hg^{2+}	200	4.0	70.4	—0.2
70.6	*R_2O_3	200	2.8	71.2	+0.6
48.3	Mn^{2+}	400	4.5	48.2	—0.1
48.3	Mg^{2+}	400	3.5	48.4	+0.1
	Ca^{2+}	400			
48.3	Ba^{2+}	400	4.5	48.6	+0.3
48.3	Sr^{2+}	400	4.0	48.4	+0.1

* R_2O_3 = Rare earth mixture with cerium in the trivalent state.

ZrO_2 taken mg	Ion	added mg	p_H	ZrO_2 foud mg	Diff. mg
37.6	As^{3+}	150	3.1	37.8	+0.2
37.6	Hg^{2+}	150	3.0	37.4	—0.2
37.6	Mn^{2+}	150	3.7	37.6	±0.0
37.6	Mg^{2+}	150	4.2	37.6	±0.0
37.6	Ca^{2+}	200	4.3	37.6	±0.0
37.6	Sr^{2+}	150	3.5	37.6	±0.0
37.6	Ba^{2+}	150	3.5	37.8	+0.2

Separation of Thorium and Zirconium from Rare Earths and other Elements

A solution free from phosphoric acid and containing thorium, rare earths and cerium in the trivalent state was mixed with the required quantity of the quinaldinic acid solution and its p_H was adjusted to 2.8 by dilute ammonia. The precipitate which at once appeared was dissolved in hydrochloric acid and after re-precipitation at the above p_H 2.8 was filtered, washed and ignited to oxide and weighed. When zirconium was precipitated by the reagent in the presence of the rare earths at a p_H 3, it separated with some contamination from almost the whole of the latter. Even this little contamination could not be removed by a double precipitation. Separation of thorium and zirconium from arsenic (As^{3+}), magnesium and alkaline earths was effected in the same way as stated above. When manganese was present ammonium chloride was added to keep the former in solution. Mercury quinaldinate being completely soluble in hot water remained in solution when the separation was made from a boiling hot solution. The results are given in Table 3.

Summary

Thorium and zirconium can be quantitatively precipitated by quinaldinic acid at p_H 2.7 and 3, respectively. As the precipitates are of non-stoichiometric composition they are to be ignited to oxides. By this reagent thorium can be quantitatively separated from arsenic (As^{3+}), mercury (Hg^{2+}), rare earths, manganese, magnesium and alkaline earths and zirconium from all the aforesaid ions excepting rare earths which contaminate to a slight extent.

References

[1] Erämetsä, O.: Suomen Kemistilehti **17** B, 30 (1944); cf. C. A. 7047 (1946). — [2] Majumdar, A. K., and J. G. Sen Gupta: Z. analyt. Chem. **161**, 104, 179, 181 (1958).

Prof. Dr. A. K. Majumdar, Jadavpur University, College of Arts and Science, Calcutta-32 (India)

Beitrag zur Deutung von Verdampfungs-, Zersetzungs- und Anregungsvorgängen in Flammen

Der Einfluß von Aluminium, Kieselsäure und Phosphorsäure auf die flammenphotometrische Erdalkalibestimmung

Von

W. Schuhknecht und H. Schinkel

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 20. März 1958)

Dem Spektrochemiker ist bekannt, daß die Erdalkaliemission von Flammen stark vermindert ist, wenn die untersuchte Lösung neben Erdalkalien gleichzeitig Aluminium, Kieselsäure oder Phosphorsäure enthält. Einerseits kann man diese Tatsache analytisch nutzbar machen; so läßt sich die bei Alkalibestimmungen störende Querempfindlichkeit eines Erdalkaliüberschusses durch Zugabe von Aluminiumsalzen in weiten Grenzen beseitigen[11] oder umgekehrt der Aluminiumgehalt einer Probe nach Zugabe einer bekannten Menge Erdalkali auf Grund dieses Effekts ermitteln[4,8]. Andererseits stößt die technisch außerordentlich wichtige Bestimmung der Erdalkalien neben Tonerde, Kieselsäure und Phosphorsäure deshalb auf Schwierigkeiten.

Um die Aufklärung des Störeffekts durch Aluminium haben sich verschiedene Autoren bemüht, sie sind aber zu unterschiedlichen, ja sogar einander widersprechenden Deutungen gelangt. R. L. Mitchell u. I. M. Robertson[8] versuchten die Intensitätsabnahme der Erdalkaliemission mit einer Energieaufnahme der Aluminiumatome zu erklären. Nach Auffassung von Huldt[6] vereinigen sich Aluminium und Calcium bzw. deren Oxyde in der Gasphase — also *nach Verdampfung* der in die Flamme eingebrachten Calcium- und Aluminiumverbindungen — zu schwer dissoziierbaren Komplexen. W. Schuhknecht u. H. Schinkel[11] sowie später M. Margoshes u. B. L. Vallee[7] hingegen sind der Ansicht, daß besonders schwerflüchtige bzw. schlecht wärmeleitende Verbindungen vom Typ $MeO \cdot Me_2O_3$ — z. B. $CaO \cdot Al_2O_3$ —, welche direkt aus den *festen, Aluminium- und Erdalkalisalz nebeneinander enthaltenden Teilchen* des Aerosols entstehen, als Ursache der Beeinträchtigung der Erdalkaliemission anzusehen sind.

C. T. J. Alkemade u. M. E. J. Jeuken[3] bemühten sich, die Berechtigung der oben genannten Hypothesen durch weitere Versuche zu entscheiden. Sie zerstäubten unter anderem Aluminiumnitratlösung und Erdalkalilösung getrennt, führten die Aerosole in eine Acetylen-Luftflamme ein und stellten fest, daß unter diesen Versuchsbedingungen nur

eine geringe Erniedrigung der Calciumemission zu beobachten war. Sie schlossen sich infolgedessen bei Deutung des Einflusses von Aluminium*nitrat* unserer Auffassung an, hielten aber mit HULDT bei Anwesenheit von Aluminium*chlorid* eine Komplexbildung in der Gasphase für gegeben. ALKEMADE u. JEUKEN sahen also einen grundsätzlichen Unterschied im Mechanismus der Emissionsbeeinflussung durch Aluminiumnitrat und Aluminiumchlorid*.

Bei der praktischen Bedeutung dieser Störung hielten wir es für gerechtfertigt, uns nochmals mit dem Einfluß von Aluminium auf die Erdalkaliemission zu beschäftigen und die Versuche von ALKEMADE u. JEUKEN sowie HULDT teilweise zu wiederholen. Darüber hinaus sollte auch das Verhalten von Kieselsäure und Phosphorsäure geprüft und das Ausmaß der Störeffekte für verschiedene Brenngase bzw. Zerstäuberbrenner ermittelt werden. Zu den Versuchen diente das Spezialmodell des Flammenphotometers nach Dr. SCHUHKNECHT[5], dessen Vorkammerzerstäuberbrenner sowohl mit Acetylen-Luft als auch mit Propan-Luft, Wasserstoff-Luft und Wasserstoff-Sauerstoff betrieben werden kann. Zu Vergleichszwecken wurden ferner Direktzerstäuberbrenner verschiedener Herkunft, die mit Wasserstoff-Sauerstoff gespeist wurden, angewandt.

I. Versuche zur Klärung des Reaktionsmechanismus

Zur Durchführung dieser Versuchsreihe stellten wir zunächst einen Vorkammerzerstäuberbrenner mit zwei Vorkammerzerstäubern und einem Mischgefäß zusammen, in welchem die beiden Aerosole mit dem Brenngas (Acetylen) innig gemischt wurden. Sowohl die Zerstäuber als auch Mischkammer und Brennerkopf entsprachen im übrigen dem Vorkammerzerstäuberbrenner des oben genannten Flammenphotometers. Die zur Zerstäubung dienende Preßluft wurde den Zerstäubern über getrennte Druckregeleinrichtungen zugeführt; ihre Menge war so bemessen, daß die Flamme unter normalen Betriebsbedingungen brannte, d. h. es wurde mit der üblichen Brenngasmenge gearbeitet, die erforderliche Luftmenge verteilte sich jedoch auf zwei Zerstäuber. Letztere wurden so ausgewählt und abgestimmt, daß sie für eine gegebene Calciumlösung gleiche Emissionsintensität ergaben. Bei diesem Abgleich wurden beide Zerstäuber nebeneinander betrieben, der eine mit der Calciumlösung, der andere mit destilliertem Wasser. Anschließend wurde der Einfluß der verschiedenen Zusätze auf die Calciumemission bei Zerstäubung in *einer* Lösung bzw. bei *getrennter* Zerstäubung untersucht. Um einen möglichen Einfluß des Tröpfchenspektrums der Zerstäuber mit Sicherheit auszuschalten, wiederholten wir einen Teil der Versuche unter Austausch der Funktion der Zerstäubung. Die Ergebnisse der Messungen, welche bei $\lambda = 622$ mμ (Standard-Calciumfilter CAU) erfolgten, sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tab. 1 gestattet nachstehende Feststellungen:

1. Bei Zerstäubung einer Lösung, welche Calcium und Aluminium nebeneinander enthält, nimmt die Calciumemission — bei gleichbleibenden Calcium- und Aluminiumkonzentrationen — in der Reihenfolge

* Die Arbeiten von HULDT sind uns leider nicht zugänglich, so daß wir uns diesbezüglich auf die Angaben von ALKEMADE u. JEUKEN stützen müssen. Leider geben auch diese Autoren keine genaue Beschreibung ihrer Versuchsanordnung.

Tabelle 1

Ca/l	Zusatz/l		Durch den Zusatz bewirkte Änderung der Ca-Intensität in Prozent	
10 mg Ca vorliegend als	100 mg Al vorliegend als	Sonstige Verbindungen	Zerstäubung von Ca und Zusatz	
			gemeinsam	getrennt
Chlorid	Nitrat		—96,0	—2,5
			—96,0	—3,0
	Chlorid		—49,5	—1,0
			—49,0	—1,0
		5 g KOH	—93,0	+2,0
		150 g HNO_3	—97,0	—2,0
		10 g NH_4NO_3	—92,5	—2,5
		1 g NH_4NO_3	—67,0	—2,0
	Fluorid		—28,5	±0,0
			—29,0	±0,0
	Malonat		—90,5	—2,0
			—90,0	—2,0

Aluminiumfluorid, Aluminiumchlorid, Aluminiummalonat, Kaliumaluminat, Aluminiumnitrat ab. Die Störung durch Aluminium ist also um so stärker, je größer die Wahrscheinlichkeit der *Oxydbildung* in der Flamme ist*. So erreicht man bei reichlicher Zugabe von Salpetersäure oder Ammoniumnitrat zu Chloridlösung ähnliche Werte wie bei direktem Zusatz von Aluminiumnitrat.

2. Bei *getrennter* Zerstäubung von Calcium- und Aluminiumlösung beträgt die Erniedrigung der Calciumemission nie mehr als 2—3% des bei gemeinsamer Zerstäubung beobachteten Wertes**.

Die vorstehenden — wenngleich vielleicht in etwas anderer Form — auch von Huldt bzw. Alkemade u. Jeuken durchgeführten Versuche wurden durch eine Reihe weiterer, Aufschluß versprechender Messungen ergänzt.

Die Geringfügigkeit der Störung bei getrenntem Zerstäuben von Calcium- und Aluminiumlösung beweist eindeutig, daß der Aluminiumeffekt nicht auf Bildung schwerflüchtiger Komplexe in der *Gasphase* zurückgeführt werden kann. Wenn die von uns aufgestellte Hypothese

* Es ist zu bedenken, daß im Malonat, Aluminat und im Nitrat bereits Aluminium-Sauerstoff-Bindungen vorliegen, wohingegen derartige Bindungen bei Fluorid und Chlorid erst im Zusammenhang mit einer hydrolytischen Spaltung auftreten können.

** Die bei getrennter Zerstäubung von Kaliumaluminat festgestellte Erhöhung der Calciumemission von 2% dürfte auf einen zusätzlichen Einfluß des Kaliums zurückzuführen sein.

einer Bildung schwerflüchtiger bzw. schlecht wärmeleitender Calcium-Aluminiumverbindungen in fester oder flüssiger Phase — d. h. *vor* der Verdampfung — zutreffend ist, müssen auch andere Stoffe, welche mit Calciumsalzen Verbindungen mit diesen Eigenschaften bilden können, ähnlich wirken. Wir konnten in der Tat feststellen, daß die Calciumemission einer Lösung, welche 10 mg Ca/l enthielt, durch 100 mg SiO_2/l* bei gemeinsamer Zerstäubung um 40%, bei getrennter Zerstäubung aber nur um 2% erniedrigt wurde. 1000 mg H_3PO_4/l schwächten entsprechend 100 mg Ca/l um 31% bzw. 1%. Kieselsäure und Phosphorsäure wirken also in gleicher Weise wie Aluminiumsalze.

Wie bereits Mitchell u. Robertson[8] gezeigt haben, kann man den Einfluß von Aluminium auf die Calciumemission durch reichliche Zugabe von Strontiumsalz verringern bzw. sogar völlig unterdrücken; offenbar tritt das Strontiumsalz mit dem Calcium bei Bildung schwerflüchtiger Aluminiumverbindungen erfolgreich in Wettbewerb. Auch hier ist ein Vergleich der gemeinsamen und getrennten Zerstäubung der Strontiumlösung sehr aufschlußreich: Die Calciumemission einer Lösung, welche 10 mg Ca neben 100 mg Al/l in Form von Chlorid enthielt, lag infolge des Aluminiumeffekts um 45% unter der Emission einer aluminiumfreien Lösung gleicher Calciumkonzentration. Enthielt die Lösung neben Ca und Al noch 20 g $SrCl_2 \cdot 6\,H_2O$/l, so wurde die Calciumintensität nur noch um 4% erniedrigt. Zerstäubte man hingegen die Strontiumlösung getrennt mit Hilfe eines zweiten Zerstäubers, so betrug die Erniedrigung 42%, d. h. der Aluminiumeffekt kam trotz des Strontiumüberschusses in der Flamme voll zur Geltung. Diese Beobachtung ist ein weiterer Beweis dafür, daß die Bildung der schwerflüchtigen Calcium-Aluminiumverbindungen vor der Verdampfung, also bereits in fester oder flüssiger Phase erfolgt.

Auch eine *echte gegenseitige Anregungsbeeinflussung* der durch Verdampfung und Zersetzung von Calcium- und Aluminiumverbindungen gebildeten *Atome* scheidet unseres Erachtens als Ursache der Störung aus, denn sie würde in Gasphase erfolgen, müßte demzufolge auch bei getrennter Zerstäubung von Ca- und Al-Lösung auftreten. Beispielsweise stellten wir die Änderung der Kaliumemission in Anwesenheit von Natrium, die sicher als echte Anregungsbeeinflussung zu deuten ist, sowohl bei getrennter als auch bei gemeinsamer Zerstäubung von Kalium- und Natriumsalz fest.

Die bei unseren Versuchen festgestellten Tatsachen lassen sich dahingehend zusammenfassen und deuten, daß

1. der *Mechanismus* der Erniedrigung der Calciumemission *unabhängig vom Anion* des Aluminiumsalzes ist, daß also *kein grundsätzlicher*

* Die Kieselsäure wurde in Form von Kieselsol (BASF) zugegeben.

sondern nur ein *zahlenmäßiger Unterschied* zwischen der Wirkung von Aluminium*chlorid* und Aluminium*nitrat* besteht,

2. die Beeinflussung der Calciumemission durch Aluminium *nicht auf Wechselwirkung* von Calcium- und Aluminiumteilchen, welche sich *in dampfförmigem Zustand* nebeneinander befinden, zurückzuführen ist, daß also keine *echte* Emissionsbeeinflussung vorliegt,

3. die Beeinflussung der Calciumemission durch *Kieselsäure* sowie *Phosphorsäure* ebenfalls *nicht* mit Umsetzungen *in der Gasphase* erklärt werden kann, daß vielmehr der gleiche Mechanismus wie beim Aluminiumeffekt angenommen werden muß,

4. somit die ungewöhnlich hohe Störanfälligkeit der Erdalkaliemission praktisch ausschließlich auf eine *Blockierung der Verdampfung* und gegebenenfalls auch der Zersetzung *durch Bildung schwerflüchtiger*, thermisch beständiger bzw. schlecht wärmeleitender *Verbindungen* zwischen Erdalkalien und Aluminium bzw. Kieselsäure oder Phosphorsäure *die nebeneinander im gleichen Aerosolteilchen vorliegen*, zurückzuführen ist.

Die Frage, inwieweit flüssige oder bereits feste Teilchen im Aerosol vorliegen und ob definierte chemische Verbindungen als Ursache der Verdampfungsblockierung anzusehen sind, müßte unseres Erachtens auf röntgenographischem Wege geklärt werden*.

II. Die Blockierung der Verdampfung von Erdalkalisalzen durch Aluminium, Kieselsäure und Phosphorsäure in Abhängigkeit von Lösungskonzentration, Brenngas und Art des Zerstäuberbrenners

Wenn die Erniedrigung der Erdalkaliemission bei Anwesenheit von Aluminium, Kieselsäure und Phosphorsäure auf eine Behinderung der Verdampfung infolge der Bildung schwerflüchtiger Verbindungen der Erdalkalien mit diesen Stoffen beruht, ist ein Einfluß der Flammentemperatur auf die Größe dieses Effekts zu erwarten. Strasheim u. Mitarb.[13], welche die Frage für den Zusatz von Phosphorsäure untersuchten, konnten keinen klaren Zusammenhang zwischen der Flammentemperatur und dem Ausmaß des Blockierungseffekts feststellen; Alkemade[2] wies jedoch mit Recht darauf hin, daß diese mit drei verschiedenen Flammenphotometern durchgeführten Messungen nicht ohne weiteres vergleichbar sind. Da auch sonst im Schrifttum keine einheitlichen Angaben über die Bedeutung der Flammentemperatur zu finden waren, führten wir in den letzten Jahren systematische Versuchsreihen

* K. Picard (Dissertation Mainz 1955) konnte röntgenographisch keine Verbindungen vom Spinelltyp beobachteten. Da seine Versuchsbedingungen augenscheinlich ungünstig waren, erscheinen uns eingehende röntgenographische Untersuchungen wünschenswert.

mit verschiedenen Stoffkombinationen durch. Über das Verhalten von Lösungen, welche neben Calcium Aluminium, Kieselsäure und Phosphorsäure enthielten, in verschiedenen Flammen soll nachstehend berichtet werden.

Wir prüften die Calciumemission der reinen bzw. mit Zusätzen versehenen Lösungen bei der Wellenlänge der Ca-Bande 622 mμ bzw. der Ca-Linie 422,7 mμ. Zur Messung der Bande diente wiederum das Flammenphotometer mit dem Standard-Calciumfilter CAU und der Universalzelle UZE, zur Messung der Linie ein Zeiss-Spektralphotometer mit IP28-Multiplier. Untersucht wurden Lösungen verschiedener Calciumkonzentration, welche auf einen Teil Ca jeweils 10 Teile Al, SiO_2 oder H_3PO_4 enthielten; Ca und Al wurden als Chlorid, die Kieselsäure als Kieselsol und die Phosphorsäure als solche angewandt. Ein Teil der Versuche wurde mit dem Vorkammerzerstäuberbrenner des Flammenphotometers nach Dr. Schuhknecht (Spezialmodell)*, der Rest mit Direktzerstäuberbrenner nach Beckman bzw. Zeiss durchgeführt.

Der Vorkammerzerstäuberbrenner bot infolge der besonderen Konstruktion seines Brennerkopfes die Möglichkeit, trotz Verwendung verschiedener Gase mit gleicher Aerosolmenge, gleichem Tröpfchenspektrum und angenähert gleicher Ausströmungsgeschwindigkeit des Aerosols zu arbeiten; er wurde für Versuche in der Wasserstoff-Luft-, Acetylen-Luft- sowie Wasserstoff-Sauerstoffflamme herangezogen; er diente auch zu der mit einer Acetylen-Luftflamme unter Sauerstoffzusatz durchgeführten Meßreihe. Für die Messungen mit Propan-Luft mußte dieser Spezialkopf durch den Kopf eines Mekerbrenners ersetzt, also eine Verminderung der Austrittsgeschwindigkeit des Aerosols aus dem Brenner in Kauf genommen werden. In allen mit dem Vorkammerzerstäuberbrenner erzeugten Flammen herrschte laminare Strömung; die Flammenvolumina waren relativ groß und zwar entsprach das Volumen der Acetylen-Luft- bzw. der Acetylen-Luftflamme mit Sauerstoffzusatz etwa dem der Propan-Luftflamme, das der Wasserstoff-Luft- näherungsweise dem Volumen der Wasserstoff-Sauerstoffflamme.

Mit den Direktzerstäuberbrennern erhält man Flammen von kleinem Volumen, in denen turbulente Strömung vorherrscht. Das an der Brennermündung gebildete Aerosol mit breitem Tröpfchenspektrum** durchläuft die kleine Flamme außerordentlich rasch. Der Beckman-Brenner und der Zeiss-Brenner wurden ausschließlich mit Wasserstoff-Sauerstoff betrieben; Verbrauch und Flammenvolumen waren beim Beckman-Brenner kleiner als beim Zeiss-Brenner.

Bei den mit vorstehend erläuterten Anordnungen durchgeführten Versuchen ergaben sich nach Berücksichtigung der geringen Querempfindlichkeiten[9,10,11,12] für Al, SiO_2 und H_3PO_4, die unter 1% der Calciumintensität lagen, die in Tab. 2 wiedergegebenen Werte.

Die Ergebnisse der Versuche mit dem Vorkammerzerstäuberbrenner zeigen, daß unter sonst gleichen Verhältnissen — d. h. angenähert gleichem Flammenvolumen, gleicher Aerosolmenge je Zeiteinheit und gleichem Tröpfchenspektrum — die Blockierung der Verdampfung mit Zunahme der Flammentemperatur abnimmt. So ist die Depression in

* Hersteller: Electronest, Saarbrücken-Ottenhausen.

** Das breite Tröpfchenspektrum ist darauf zurückzuführen, daß beim Direktzerstäuberbrenner das gesamte Aerosol — ohne vorherige Abscheidung der größeren Teilchen — in die Flamme gelangt.

Tabelle 2

Wellenlänge in mμ	Ca/l	Zusatz/l	Durch den Zusatz bewirkte Änderung der Calciumintensität in Prozent						
			Propan-Luft	Acetylen-Luft	Acetylen-Luft zusätzl. Sauerstoff	Wasserstoff-Luft	Wasserstoff-Sauerstoff		
			Vorkammer-Zerstäuber-Brenner nach Dr. SCHUHKNECHT					Beckman-Brenner	Zeiss-Brenner
622	0,1 mg	1 mg Al		—62				—51	
622	1 mg	10 mg Al	—63	—59	+31	—63	+14	—62	—57
622	10 mg	100 mg Al	—67	—51	—25	—77	— 9	—69	—70
422,7	10 mg	100 mg Al		—49		—70	— 9	—65	—67
622	100 mg	1000 mg Al	—82	—55	—45	—90	—38	—76	—74
622	1000 mg	10000 mg Al	—93	—64	—56	—96	—59	—83	—78
622	0,1 mg	1 mg SiO_2		+ 5				—49	
622	1 mg	10 mg SiO_2	—72	—12	+ 3	—35	+ 0	—75	—85
622	10 mg	100 mg SiO_2	—91	—35	+ 3	—68	± 0	—93	—93
422,7	10 mg	100 mg SiO_2		—27		—65	+ 1	—94	—91
622	100 mg	1000 mg SiO_2	—96	—69	— 4	—86	— 1	—96	—96
622	1000 mg	10000 mg SiO_2	—99	—87	—24	—95	— 5	—98	—97
622	0,1 mg	1 mg H_3PO_4		+20				+ 6	
622	1 mg	10 mg H_3PO_4	—37	+10	+28		+10	—31	—47
622	10 mg	100 mg H_3PO_4	—55	— 1	+ 9	—18	+ 3	—67	—62
422,7	10 mg	100 mg H_3PO_4		+ 2		—20	+ 3	—67	—63
622	100 mg	1000 mg H_3PO_4	—79	—25	— 1	—45	— 1	—82	—77
422,7	1000 mg	10000 mg H_3PO_4	—95	—53	— 8	—70	— 3	—88	—82

der Propan-Luftflamme eindeutig größer als in der heißen Acetylen-Luftflamme und erst recht der Acetylen-Luft-Flamme mit Sauerstoffzusatz. Entsprechend ist sie in der Wasserstoff-Luftflamme viel ausgeprägter als in der sehr heißen Wasserstoff-Sauerstoff-Flamme. In den heißeren Flammen treten bei niedriger Konzentration vereinzelt sogar Erhöhungen der Calciumintensität auf.

Die Meßwerte lassen weiter erkennen, daß das Ausmaß der Blockierung nicht nur vom *Konzentrationsverhältnis Ca/Zusatzsubstanz* sondern auch von der *absoluten Konzentration* der Lösung — und damit der Konzentration des Aerosols — abhängig ist. Auch bezüglich der Konzentrationsempfindlichkeit des Effekts bestehen in den verschiedenen Flammen deutliche Unterschiede.

Bei den Direktzerstäuberbrennern ist beim Betrieb mit Wasserstoff-Sauerstoff kaum ein Unterschied zwischen Beckman- und Zeiss-Brenner festzustellen. Auch bei diesen Brennern wird die Blockierung — wie bei den Vorkammerzerstäuberbrennern — von der *absoluten Konzentration* der Lösungen beeinflußt. Hinsichtlich des Ausmaßes der Verdampfungsblockierung sind die mit Direktzerstäuberbrennern betriebenen Flammen trotz Verwendung der gleichen Gase aber wesentlich ungünstiger als die laminaren Flammen der Vorkammerzerstäuberbrenner. Wie aus Tab. 2 hervorgeht ist der Einfluß in der Wasserstoff-Sauerstoff-Flamme der Direktzerstäuberbrenner etwa ebenso groß wie in der Propan-Luft-Flamme des Vorkammerzerstäuberbrenners.

Die Tatsache, daß die Verdampfungsblockierung z. B. in der kälteren Acetylen-Luft-Flamme eines Vorkammerzerstäuberbrenners geringer ist als in der sicher viel heißeren Wasserstoff-Sauerstoff-Flamme der beiden Direktzerstäuberbrenner, scheint zunächst mit der Annahme eines entscheidenden Einflusses der Flammentemperatur in Widerspruch zu stehen. Berücksichtigt man jedoch, daß für die Verdampfung nicht die Maximaltemperatur der Flammengase sondern die Temperatur, welche die Aerosolteilchen beim Durchlaufen der Flamme im statistischen Mittel erreichen, maßgeblich ist, so entfällt dieser Einwand. Beim Direktzerstäuber durchlaufen die Teilchen mit sehr hoher Geschwindigkeit eine ziemlich kleine Flamme und können infolge der sehr geringen Verweilzeit trotz eines hohen Temperaturgefälles nur mäßige Temperaturen erreichen; in der großen laminaren Flamme eines Vorkammerzerstäuberbrenners hingegen verbleiben die Teilchen des Aerosols recht lange und erreichen infolge der großen Verweilzeit beträchtliche Temperaturen. Außerdem ist zu bedenken, daß die Flammentemperatur beim Direktzerstäuber wegen der stärkeren Lösungszufuhr etwas absinkt und daß das Tröpfchenspektrum mit einem hohen Gehalt an gröberen Teilchen bzw. Tröpfchen für die Verdampfung ungünstig ist. Zusätzlich wird auch

die — bei Verwendung der gleichen Probelösung — beim Direktzerstäuber höhere Aerosolkonzentration zur Geltung kommen.

Es scheint uns überdies bemerkenswert, daß die Depression der Calciumemission unter gegebenen Versuchsbedingungen für die Calciumlinie 422,7 mμ praktisch ebenso groß ist wie für die Calciumhydroxydbande 622 mμ, denn diese Beobachtung ist ein weiteres Argument für unsere Annahme einer Verdampfungsblockierung.

Auf Grund unserer Feststellungen und Überlegungen muß die Erniedrigung der Erdalkaliemission durch Zusätze von Tonerde, Kieselsäure und Phosphorsäure mit einer Blockierung der Verdampfung durch Bildung schwerflüchtiger Verbindungen erklärt werden. Sie ist abhängig von der Temperatur, welche die Aerosolteilchen beim Durchlaufen der Flamme erreichen, und kann durch Anwendung geeigneter Zerstäuberbrenner und Gase verringert oder sogar ganz unterdrückt werden. Die Größe des Effekts gibt u. E. wertvolle Hinweise auf die Temperaturen, welche die Aerosolteilchen in den Flammen verschiedener Zerstäuberbrenner erreichen.

III. Die flammenphotometrische Bestimmung von Calcium in Gegenwart von Tonerde, Kieselsäure und Phosphorsäure

Mitchell u. Robertson[8], welche die Erniedrigung der Calciumemission durch Aluminium als erste beobachteten, wiesen bereits darauf hin, daß man den Einfluß des Aluminiums durch Zugabe von Strontiumsalz praktisch ausschalten kann. In den letzten Jahren bedienten sich K. Abresch u. W. Dobner[1] dieses Kunstgriffs, um den Calciumgehalt von Hochofenschlacken bei 554 mμ zu bestimmen. Sie konnten auf diese Weise in der Wasserstoff-Sauerstoff-Flamme eines Beckman-Brenners den Einfluß der anwesenden Tonerde abfangen, mußten aber die in der Schlacke vorhandene säurelösliche Kieselsäure entfernen oder durch Anbringung einer Korrektur berücksichtigen. Letztere ist naturgemäß nur bei gleichbleibendem Kieselsäuregehalt der Schlackenproben oder nach vorhergehender Kieselsäurebestimmung möglich.

Da nach den vorliegenden Versuchsergebnissen auch die Störung der Calciumemission durch Kieselsäure in der Wasserstoff-Sauerstoffflamme des Vorkammerzerstäuberbrenners fast vernachlässigt werden kann, haben wir versucht, den Anwendungsbereich der Abresch-Dobnerschen Arbeitsweise durch Benutzung unserer Brennerkonstruktion auszudehnen. Gleichzeitig sollte der beträchtliche Strontiumzusatz aus Gründen der Meßgenauigkeit nach Möglichkeit verringert und das für ein Flammenspektralphotometer ausgearbeitete Verfahren auf ein Flammenphotometer mit Filtern übertragen werden.

Als Vorarbeit prüften wir in Gegenwart von Strontiumchlorid in verschiedenen Flammen den Einfluß von Tonerde und Kieselsäure auf die

Calciumemission. Hierzu dienten die bereits erwähnten Zerstäuberbrenner, das Flammenphotometer sowie die Spektralphotometer M4 QII von Zeiss bzw. DU von Beckman. Die Ergebnisse dieser Vorversuche haben wir in Abb. 1 graphisch dargestellt*.

Wie Abb. 1 zeigt, sind die Vorkammerzerstäuberbrenner auch bei Anwesenheit von Strontiumsalz den Direktzerstäuberbrennern überlegen. Während die Direktzerstäuberbrenner günstigenfalls die Störung der

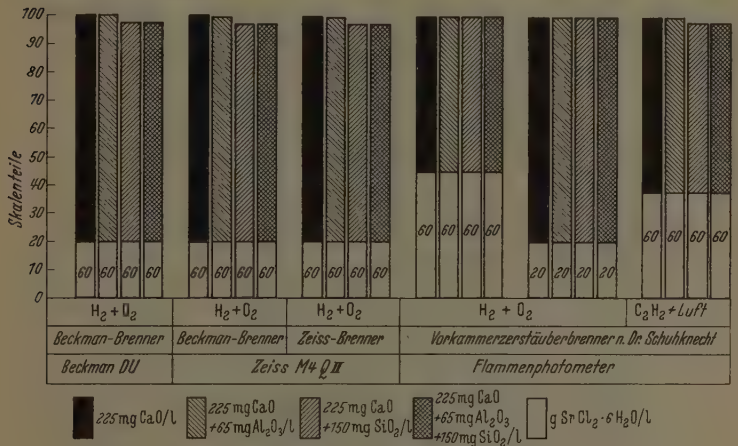


Abb. 1. CaO-Bestimmung neben Al_2O_3 und SiO_2 unter Zusatz von $SrCl_2 \cdot 6H_2O$

Calciumbestimmung durch anwesendes Aluminium beheben, entfällt in der Wasserstoff-Sauerstoff-Flamme des Vorkammerzerstäuberbrenners jeder Einfluß von Tonerde und Kieselsäure. Das gilt selbst dann, wenn der Zusatz von Strontiumchlorid auf ein Drittel der von Abresch u. Dobner vorgeschriebenen Menge herabgesetzt wird.

Ein Vergleich der mit Flammenspektralphotometern und Flammenphotometer mit selektivem Filter durchgeführten Messungen ergibt zwar eine etwa 100% höhere Strontiumquerempfindlichkeit beim Filterphotometer. Da man in der Wasserstoff-Sauerstoff-Flamme des Vorkammerzerstäuberbrenners jedoch den Strontiumzusatz beträchtlich verringen kann, ist das verwendete Spezialgerät auch hinsichtlich der Querempfindlichkeit für Strontium den mit Direktzerstäuberbrennern ausgerüsteten Spektralphotometern ebenbürtig.

* Zur Erleichterung des Vergleichs wurden die Konzentrationen des Calciums sowie der Störelemente den von Abresch u. Dobner für die Analyse von Hochofenschlacken gewählten angepaßt.

Nachdem durch unsere Vorversuche bewiesen war, daß sich neben dem Einfluß von Tonerde auch der Einfluß von Kieselsäure auf die Calciumemission beheben läßt, haben wir uns bemüht, eine Vorschrift für die flammenphotometrische Bestimmung von Calcium neben beliebigen Mengen von Tonerde, Kieselsäure und Phosphorsäure auszuarbeiten.

Da die Einflüsse der Störstoffe in der Wasserstoff-Sauerstoff-Flamme unseres Vorkammerzerstäuber-Brenners bei Konzentrationen von 1—10 mg Ca/Liter am geringsten sind, ist es zweckmäßig in diesem Bereich zu arbeiten. Der erforderliche Strontiumzusatz ist dann besonders gering und der Anteil der Strontiumemission an der Gesamtemission bleibt infolgedessen niedrig.

Tabelle 3

In 1 l Lösung sind enthalten	Skalenteile
10 mg CaO + 1 g $SrCl_2 \cdot 6\,H_2O$	100,0
10 mg CaO + 1 g $SrCl_2 \cdot 6\,H_2O$ + 10 mg Al_2O_3	100,0
10 mg CaO + 1 g $SrCl_2 \cdot 6\,H_2O$ + 100 mg Al_2O_3	99,5
10 mg CaO + 1 g $SrCl_2 \cdot 6\,H_2O$ + 10 mg SiO_2	100,0
10 mg CaO + 1 g $SrCl_2 \cdot 6\,H_2O$ + 100 mg SiO_2	100,5
10 mg CaO + 1 g $SrCl_2 \cdot 6\,H_2O$ + 10 mg H_3PO_4	100,0
10 mg CaO + 1 g $StCl_2 \cdot 6\,H_2O$ + 100 mg H_3PO_4	100,5
1 mg CaO + 1 g $SrCl_2 \cdot 6\,H_2O$	29,5
1 mg CaO + 1 g $SrCl_2 \cdot 6\,H_2O$ + 100 mg Al_2O_3	31,0
1 mg CaO + 1 g $SrCl_2 \cdot 6\,H_2O$ + 100 mg SiO_2	30,0
1 mg CaO + 1 g $SrCl_2 \cdot 6\,H_2O$ + 100 mg H_3PO_4	30,5
1 g $SrCl_2 \cdot 6\,H_2O$	22,0
1 g $SrCl_2 \cdot 6\,H_2O$ + 100 mg Al_2O_3	23,5
1 g $SrCl_2 \cdot 6\,H_2O$ + 100 mg SiO_2	22,0
1 g $SrCl_2 \cdot 6\,H_2O$ + 100 mg H_3PO_4	23,0

Aus Tab. 3 ist zu ersehen, daß es tatsächlich bei Anwesenheit von 1 g $SrCl_2 \cdot 6\,H_2O$/Liter gelingt, Calcium neben dem 10fachen Überschuß der genannten Störstoffe zu bestimmen, ohne daß deren Gehalt berücksichtigt werden muß. Auch bei 100fachem Überschuß ist kein Blockierungseffekt zu beobachten; unter so extremen Verhältnissen ist jedoch eine Korrektur für die Eigenemission der Störstoffe vorzunehmen.

IV. Arbeitsvorschrift für die direkte flammenphotometrische Bestimmung von Kalk neben beliebigen Mengen von Tonerde, Kieselsäure und Phosphorsäure

Arbeitsbedingungen

1. Anregung: Wasserstoff-Sauerstoff-Flamme des Vorkammerzerstäuberbrenners nach Dr. Schuhknecht.

2. Wellenlänge: 554 mμ (Filter CAS)

3. Meßbereich: 0—10 mg CaO/l

4. Anwendung: Alle salzsäurelöslichen Verbindungen wie Schlacken, Aschen, Zemente u. ä. können nach der Vorschrift analysiert werden. Weitere Bestandteile der Probe, welche ebenfalls bei 554 mμ emittieren und so zu einer Erhöhung des Meßwertes führen können, sind nötigenfalls zu berücksichtigen. Zur Orientierung können die nachstehenden, auf den gesuchten Bestandteil umgerechneten Querempfindlichkeitszahlen dienen. Es täuschen vor: 20% Fe_2O_3 etwa 0,5% CaO, 20% MnO etwa 0,4% CaO, 20% BaO etwa 0,6% CaO, 20% K_2O etwa 0,3% CaO und 20% Na_2O etwa 0,3% CaO.

In der Regel kann man die üblichen Begleitelemente vernachlässigen; auch können sie gegebenenfalls leicht eingeeicht werden.

5. Genauigkeit:

CaO-Gehalt der Probe	Störsubstanz in der Probe	Absoluter Fehler
> 10%	bis 90% Al_2O_3, SiO_2, P_2O_5	<0,1% CaO
~ 1%	99% SiO_2	+0,1% CaO
	99% Al_2O_3	+0,2% CaO
	99% P_2O_5	+0,15% CaO

6. Lösungen und Reagentien:

a) Calciumstammlösung mit einem Gehalt von 100 mg CaO/l. Zu ihrer Herstellung löst man 178,5 mg getrocknetes Calciumcarbonat (zur Analyse) in 3,6 ml n Salzsäure, verkocht das Kohlendioxyd und füllt nach dem Erkalten auf 1 l auf.

*b) Strontiumstammlösung** mit einem Gehalt von 10 g $SrCl_2 \cdot 6\,H_2O$ + 250 ml konz. Salzsäure (D 1,18)/l. Man löst zweckmäßig 100 g $SrCl_2 \cdot 6\,H_2O$ in dest. Wasser, gibt 2,5 l konz. Salzsäure hinzu und füllt mit dest. Wasser auf 10 l auf.

c) Calcium-Leitlösung mit 10 mg CaO + 1 g $SrCl_2 \cdot 6\,H_2O$ + 25 ml konz. Salzsäure/l. Sie wird aus den Lösungen a und b sowie dest. Wasser hergestellt.

Die Lösungen a—c sind in Polyäthylenflaschen aufzubewahren.

d) Salzsäure, konz., (D 1,18; zur Analyse)

Ermittlung der Eichkurve

Zur Aufnahme der Eichkurve setzt man aus den Lösungen a und b, sowie dest. Wasser folgende Eichlösungen an: *Eichlösungen Ca 1 bis Ca 6*: 10, 8, 6, 4, 2 und 0 mg CaO mit je 1 g $SrCl_2 \cdot 6\,H_2O$ + 25 ml konz. Salzsäure.

Mit dem meßbereiten, auf etwa halbe Empfindlichkeit eingestellten Flammenphotometer wird bei eingeschaltetem Calciumfilter (CAS) zunächst dest. Wasser zerstäubt; der vom Flammenuntergrund verursachte Ausschlag des Galvanometers wird mit Hilfe der Kompensationseinrichtung des Gerätes kompensiert. Die Lichtmarke des Galvanometers steht nun wieder auf 0. Hierauf zerstäubt man die Eichlösung Ca 1 (= Leitlösung) und regelt die Geräte-Empfindlichkeit so ein, daß der Galvanometerausschlag 100 Skt beträgt. Ohne die Einstellung von Kompensation und Empfindlichkeit zu ändern, werden anschließend die Ausschläge für die Eichlösungen Ca 2 bis Ca 6 ermittelt. Durch Eintragen der Meßwerte in ein Koordinatensystem (Abszisse: mg CaO/l; Ordinate: Galvanometerausschlag) und Verbinden der Meßpunkte erhält man die *Calcium-Eichkurve*, die fast geradlinig verläuft.

* Wegen eines möglichen Calciumgehalts des Strontiumchlorids ist die Calciumeichkurve nach Ansatz neuer Strontiumlösung zu überprüfen und gegebenenfalls zu erneuern.

Ausführung der Untersuchungen

500 mg der feingepulverten Probe werden in einen 500 ml fassenden Maßkolben eingewogen, mit etwas dest. Wasser aufgeschlämmt und mit 3—5 ml konz. Salzsäure gelöst. Zur Vermeidung von Klumpenbildung geschieht dies unter Umschwenken des Kolbens, gegebenenfalls auch unter Erwärmen. Nach dem Erkalten füllt man mit dest. Wasser zur Marke auf und schüttelt gut durch. Je nach dem Kalkgehalt der Probe entnimmt man aus dieser *Probelösung* mittels einer Pipette*

für 0—10% CaO: 10,00 ml Probelösung,
für 10—20% CaO: 5,00 ml Probelösung,
für 20—40% CaO: 2,50 ml Probelösung,
für 40—50% CaO: 2,00 ml Probelösung und
für >50% CaO: 1,50 ml Probelösung.

Die abgemessene Probelösung gibt man in ein 100 ml fassendes Maßkölbchen, fügt 10,00 ml Strontium-Stammlösung hinzu, füllt mit dest. Wasser zur Marke auf und schüttelt gut um.

Nach Einschalten des Calciumfilters (CAS) und Einregelung von Kompensation und Geräte-Empfindlichkeit mit Hilfe von dest. Wasser bzw. *Calcium-Leitlösung* wird die so hergestellte *Meßlösung* zerstäubt, der erreichte Galvanometerausschlag abgelesen und die Calciumkonzentration — in mg CaO/l — der Eichkurve entnommen. Unter Berücksichtigung der Verdünnung der Probelösung ergibt sich dann der Kalkgehalt wie folgt:

$$\% \text{ CaO} = \frac{\text{mg CaO/l} \cdot 100}{\text{ml Probelösung je 100 ml Messlösung}}.$$

Anmerkungen

Diese Arbeitsvorschrift wird sich bei vielen Aufgabestellungen noch vereinfachen lassen. Bei extremen Verhältnissen Kalk:Tonerde, Kieselsäure oder Phosphorsäure kann man die Genauigkeit der Calciumbestimmung weiter steigern, wenn die Gehalte an Tonerde, Kieselsäure oder Phosphorsäure nur innerhalb gewisser Grenzen schwanken. Man setzt in dem Falle den *Eichlösungen* und der *Calcium-Leitlösung* diese Substanzen in mittlerer Konzentration zu. Liegt z. B. der Tonerdegehalt einer Probe zwischen 80 und 100%, so gibt man den *Eichlösungen* und der *Leitlösung* je 45 mg Al_2O_3/l (als Aluminiumchlorid) zu. Von der Probelösung entnimmt man dann 50 ml zum Ansetzen von 100 ml *Meßlösung*. Auf diese Weise können Gehalte von 0—2% CaO noch auf 0,02% CaO genau bestimmt werden. So lassen sich auch mit gleicher Genauigkeit die geringen Kalkgehalte von technischer Phosphorsäure bestimmen.

Zusammenfassung

1. Unsere Auffassung, daß die Störung der Calciumemission durch Aluminiumverbindungen nicht als *echte Anregungsbeeinflussung* sondern mit der Annahme einer *Verdampfungsblockierung* durch Bildung schwerflüchtiger bzw. schlecht wärmeleitender Verbindungen zu deuten ist, wird erneut bestätigt.

* Zur Vermeidung von Verdünnungsfehlern sind geeichte Pipetten und Maßkolben zu verwenden.

2. Es wird sichergestellt, daß die Bildung dieser Verbindungen nicht in der Gasphase erfolgt, sondern daß sie vielmehr in der Flamme direkt aus den festen oder flüssigen Teilchen des Aerosols entstehen.

3. Hinsichtlich des Reaktionsmechanismus besteht kein grundsätzlicher, sondern nur ein quantitativer Unterschied zwischen verschiedenen Aluminiumsalzen.

4. Die Beeinflussung der Calciumemission durch Kieselsäure und Phosphorsäure ist nach unseren Versuchsergebnissen ebenfalls als Folge einer *Verdampfungsblockierung* zu deuten.

5. Es wird durch Versuche in verschiedenen Flammen gezeigt, daß die Störung der Calciumemission mit Zunahme der Temperatur, welche die Teilchen beim Durchlaufen der Flamme im Mittel erreichen, abnimmt.

6. Die von den Teilchen erreichte Temperatur ist nicht nur von der *Flammentemperatur*, sondern wesentlich auch von der Verweilzeit der Teilchen in der Flamme und dem Tröpfchenspektrum abhängig. Aus diesem Grund ist die Störung unter sonst gleichen Bedingungen — z. B. bei Verwendung von Wasserstoff und Sauerstoff — in der Flamme eines Vorkammerzerstäuberbrenners bedeutend geringer als in der Flamme eines Direktzerstäuberbrenners.

7. Es wird eine Arbeitsvorschrift zur flammenphotometrischen Bestimmung des Calciumgehaltes mitgeteilt, welche auf tonerde-, kieselsäure- und phosphorsäurereiche Proben ohne Einschränkung anwendbar ist.

Literatur

[1] Abresch, K., u. W. Dobner: Arch. Eisenhüttenwes. **29**, 25 (1958). — [2] Alkemade, C. T. J.: Proc. of the Sixth International Conference on Spectroscopy, p. 7 (1956). — [3] Alkemade, C. T. J., u. M. E. J. Jeuken: diese Z. **158**, 401 (1957). — [4] Cencely, J.: Proc. of the Sixth International Conference on Spectroscopy, p. 62 (1956). — [5] Fa. Electronest, Saarbrücken, Druckschrift. — [6] Huldt, L.: Diss. Uppsala (1948). — [7] Margoshes, M., u. B. L. Vallee: Analyt. Chemistry **28**, 180 (1956); vgl. diese Z. **153**, 115 (1956). — [8] Mitchell, R. L., u. J. M. Robertson: J. Soc. chem. Ind., Chem. and Ind. **55**, Trans. 269 (1936). — [9] Schuhknecht, W.: Optik **10**, 245 (1953); vgl. diese Z. **145**, 193 (1955). — [10] Schuhknecht, W.: diese Z. **157**, 338 (1957). — [11] Schuhknecht, W., u. H. Schinkel: diese Z. **143**, 321 (1954). — [12] Schuhknecht, W., u. H. Schinkel: Brennstoff-Chem. **38**, 275 (1957); vgl. diese Z. **162**, 158 (1958). — [13] Strasheim, A., and J. P. Nell: J. South African chem. Inst. **7**, 79 (1954); vgl. diese Z. **150**, 49 (1956).

Dr. phil. habil. W. Schuhknecht, St. Ingbert/Saar, Ensheimerstr. 35

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Literatur. G. Charlot, *L'analyse qualitative et les réactions en solution.* Vierte, vollständig neubearbeitete Auflage. XII, 368 Seiten mit 91 Abbildungen. Verlag Masson et Cie., Paris 1957. Preis broschiert 3000 ffrs., geb. 3600 ffrs.

Die vorliegende 4. Auflage hat gegenüber der unter dem Titel „Théorie et méthode nouvelle d'analyse qualitative" erschienenen dritten Auflage[1] eine weitere Umarbeitung in der Richtung erfahren, daß der allgemeine Teil, der sich mit der Chemie der Lösungen befaßt, noch stärker als früher betont wird. Zuerst werden die verschiedenen Arten von Reaktionen in homogener Phase, dann die Reaktionen in 2 Phasen behandelt. Es folgen Reaktionen mit nicht erreichten Gleichgewichten (langsame Reaktionen, Katalyse usw.). Zahlreiche Beispiele und Aufgaben bezwecken die Vertiefung des Stoffes. Im zweiten Teil des Buches sind wie früher die Eigenschaften der verschiedenen Elemente beschrieben, wobei besonderer Wert auf exakte Zahlenangaben für die Gleichgewichte der einzelnen Oxydationsstufen der Elemente gelegt wird. Aus den in der Literatur bis 1956 vorliegenden Messungen sind nahezu 2000 Gleichgewichtskonstanten kritisch ausgewählt. Der klassische Analysengang ist noch mehr als früher zugunsten der Einzelnachweise der Elemente ohne vorhergehende Trennung zurückgedrängt. Das Bestreben des Verfassers, dem jungen Chemie-Studierenden vor allem gründliche physikalisch-chemische Kenntnisse zu vermitteln, ist mit dem vorliegenden Lehrbuch zweifellos erreicht. Das Werk ist bereits vor einigen Jahren in englischer Sprache erschienen[2].

[1] Vgl. diese Z. **131**, 434 (1950). — [2] Vgl. diese Z. **143**, 219 (1954).

W. Wagner, C. J. Hull und G. E. Markle, *Advanced Analytical Chemistry.* V, 282 Seiten. Reinhold Publishing Corporation, New York 1956. Preis 6,— $ = 25,20 DM.

Das vorliegende Werk ist ein Lehrbuch für fortgeschrittene Studierende. Der Stoff und das Ausmaß, in dem er behandelt wird, sind den Lehrplänen an amerikanischen Universitäten angepaßt. Der Inhalt des Buches zerfällt in zwei Teile. Im ersten Teil werden verschiedene besondere Analysentechniken besprochen, der zweite Teil umfaßt die analytische Chemie der einzelnen Elemente. Die Darstellung ist knapp, bringt aber doch das Wesentliche. Zahlreiche Literaturhinweise ermöglichen eine genauere Orientierung in Einzelfragen. Die im ersten Teil in ihren Grundlagen und in der Durchführung behandelten Methoden sind organische Reagentien, Gasanalyse, Colorimetrie und Spektrophotometrie, Polarographie und amperometrische Titrationen, Chromatographie und Ionenaustausch, thermogravimetrische Analyse, Radiochemie und statistische Methoden. Im zweiten Teil sind die Elemente nach den Gruppen des Periodensystems angeordnet. Nach kurzen Angaben über die physikalischen Eigenschaften werden qualitative Nachweismethoden (nur bei weniger bekannten Elementen) und quantitative Methoden zur Bestimmung und Trennung der Elemente erörtert. Bei jedem Element ist eine klassische Methode zur quantitativen Bestimmung ausführlich beschrieben.

P. W. Mullen, *Modern Gas Analysis.* (Band 6 der Sammlung „Interscience Manuals"). IX, 354 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York 1955. Preis 5,50$.

In den letzten Jahrzehnten finden in der Gasanalyse neben den klassischen chemischen Methoden in steigendem Maße physikalische Verfahren Anwendung, die besonders bei Serienanalysen Vorteile besitzen, sich leicht automatisieren und von einer Zentralstelle aus kontrollieren lassen. Der Verf. gibt in dem vorliegenden kleinen Handbuch eine gute Übersicht über die verschiedenen Verfahren und die zu ihrer Durchführung zur Verfügung stehenden Apparate. Bei jedem Verfahren wird auf seine Vor- oder Nachteile hingewiesen. Im einzelnen werden im ersten Hauptteil des Buches (Absorptiometrische Gasanalyse) nach einer geschichtlichen Einleitung und der Besprechung der Gasgesetze die Apparate zur Messung von Druck, Volumen und Temperatur beschrieben, dann folgen die Apparate zur Probenahme, zur Makroanalyse durch Absorption und Verbrennung, zur Mikroanalyse, Spurenbestimmung und Gasvolumetrie. Den Abschluß bildet ein Kapitel über die Analysenfehler. Der zweite Hauptteil des Buches (Instrumentelle Gasanalyse) behandelt unter anderem die Verfahren, die auf der Messung der Schallgeschwindigkeit, paramagnetischen Suszeptibilität, Lichtbrechung (Interferometrie), Wärmeleitfähigkeit, Dichte, Viscosität, Ausströmungsgeschwindigkeit, Kondensation, Destillation, auf der Verwendung des Massenspektrometers, der Spektrophotometer und der IR-Analysatoren beruhen.

H. T. S. Britton, *Hydrogen Ions. Their Determination and Importance in Pure and Industrial Chemistry.* (3. Band der von E. H. Tripp gegründeten Sammlung von Monographien aus der angewandten Chemie). Vierte, durchgesehene und erweiterte Auflage in zwei Bänden. 1. Band XIX, 476 Seiten, 2. Band XIX, 489 Seiten. Verlag Chapman & Hall Ltd., London 1955/56.

Das bekannte Werk von Britton war längere Zeit vergriffen. Es liegt jetzt in der 4. Auflage vor, die wiederum in 2 Bände aufgegliedert ist. Der 1. Band enthält hauptsächlich die Theorien und die Methoden zur Bestimmung der Wasserstoffionen-Konzentration bzw. -Aktivität, während der 2. Band sich vorwiegend mit dem Einfluß der Wasserstoffionen auf wichtige Reaktionen und zahlreiche technische Prozesse beschäftigt. Aus dem Inhalt des 1. Bandes seien die Abschnitte über die Grundlagen der volumetrischen Analyse, über die Einstellung der volumetrischen Maßlösungen und über den Gebrauch von Farbindicatoren erwähnt. Im 2. Band sind die Abschnitte über den Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die Fällung von Metallhydroxyden und -salzen, auf verschiedene analytische Bestimmungsmethoden, auf den Metallnachweis mit organischen Reagentien, die elektrolytische Metallabscheidung, ferner der Abschnitt über die Titration von Säuren und Basen in nichtwäßrigen Lösungen für den analytischen Chemiker besonders interessant. Den Beschlüssen der Britisch Standards Institution aus dem Jahre 1950 über die Standardisierung der p_H-Skala ist Rechnung getragen.

A. Kurtenacker

Über die Entwicklung der photometrischen Analyse anorganischer Kationen in den letzten 30 Jahren und einige neue Arbeitsvorschriften für quantitative photometrische Bestimmungen berichtet J. H. Yoe[1] in einem ausführlichen Übersichtsreferat. Zu der heutigen breiten Anwendung photometrischer Verfahren trugen besonders die Entwicklung der Indicatorpapiere (leichte p_H-Erkennung), der Pufferlösungen, der Photozellen und der Spektralphotometer bei. Ferner konnten durch neue, einfache Trennverfahren (Ionenaustauscher, Extraktionsverfahren) störende Elemente leichter entfernt werden. Für eine neue allgemeine brauchbare photometrische Nachweisreaktion sind nach Angaben des Verfassers folgende Untersuchungen unerläßlich: Der Einfluß des p_H-Wertes, Stabilität des gefärbten Komplexes gegen Licht, die Reihenfolge in der Zugabe der Reagentien, Geschwindigkeit der Farbentwicklung, chemische Zusammensetzung der gefärbten Verbindung, Gültigkeit des Beerschen Gesetzes, Empfindlichkeit der Reaktion, Optimum

des Konzentrationsbereiches, Temperatureinfluß zwischen 15° und 35° C, Einfluß anderer Ionen und Anwendungsbeispiele. — Neue Reagentien für *Palladium(II)* und *Platin(II)* sind Derivate des p-Nitrosoanilins. Besonders hat sich hier das Dimethylderivat bewährt. Mit Tiron (Dinatriumsalz der 1,2-Dihydroxybenzol-3,5-disulfonsäure) können *Eisen* und *Titan* (Ti nach Reduktion des Eisens) in derselben Lösung bestimmt werden, *Molybdän* nach vorhergehender Abtrennung mit α-Benzoinoxim. Mit Thioglykolsäure lassen sich Eisen und Molybdän nebeneinander bei verschiedenen p_H-Werten (4,0 ± 0,5 für Mo, 8—11 für Fe) und Wellenlängen (365 mμ bzw. 535 mμ) bestimmen. Zincon ist ein Nachweisreagens für *Kupfer* und *Zink*. Der blaue Kupferkomplex ist im p_H-Bereich 5,0—9,5 stabil, der ebenso gefärbte Zinkkomplex nur von 8,5—9,5. Für *Uran* ist das Dibenzoylmethan in neuerer Zeit eingeführt worden, für *Magnesium* das 1-Azo-2-hydroxy-3-(2,4-dimethylcarboxanilido)-naphthalin-1′-(2-hydroxybenzol). Für *Bor* sind Derivate des Dihydroxyanthrachinons, des Anthrarufins, des Chrysazins und des Chinizarins 3—10mal empfindlicher als das gewöhnlich benutzte Chinalizarin. Für *Osmium(VI)* sind in den Naphthylaminsulfonsäuren empfindliche Nachweisreagentien gefunden worden. — Weiterhin enthält die Arbeit eine Tabelle der bewährten photometrischen Reagentien für Al, B, Co, Cu, Fe, Mg, Mo, Ni, Os, Pd, Pt, Ag, Ti, U, Zn und Zr mit Angaben der p_H-Bereiche, der Wellenlänge, Schichtdicke, des Konzentrationsbereiches und der Empfindlichkeit.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1246—1251 (1957). Univ. Charlottesville, Va. (USA).
H. Specker

Die IR-Analyse im Dampfzustand hat nach R. A. Friedel und J. A. Queiser[1] mehrere Vorteile. Unter anderem wird der Einfluß des Lösungsmittels ausgeschaltet, die Feinstruktur der Spektren im Dampfzustand erleichtert die qualitative Analyse von Gemischen, Wasserstoffbrückenbindung und andere Komplexbildungen treten im allgemeinen nicht auf, IR-Spektren von leicht flüchtigen Verbindungen in Wasser können gemessen werden und Abweichungen vom Beerschen Gesetz in Abhängigkeit von der endlichen Spaltbreite sind selten. Die experimentelle Handhabung bereitet bei Anwendung der selbstfüllenden Mikropipette, wie sie bereits beim Einfüllen kleinster Mengen bei Massenspektrometern seit längerer Zeit benutzt wird, (Abb. im Original), keine Schwierigkeiten. Die in die Absorptionszellen eingegebene Menge ist sehr gut reproduzierbar, wie mehrere übereinander aufgenommene Spektren beweisen. Die Arbeit enthält die Absorptionsspektren von *Methanol, Äthanol, 1- und 2-Propanol, Aceton und Methyläthylketon* von 2—15 μ, Eichkurven bei verschiedenen Wellenlängen und eine Tabelle des untersuchten Dreikomponentensystems Methyl-Äthyl- und Propylalkohol. Ferner sind die Analysenergebnisse wäßriger alkoholischer Lösungen mitgeteilt. Die Untersuchungen wurden mit dem Perkin-Elmer-Doppelstrahlspektrometer, Modell 21, in 10 und 100 cm-Schichtdicken durchgeführt.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1362—1366 (1957). Bureau of Mines, Bruceton, Pa. (USA).
H. Specker

Säulenchromatographie. H. J. Cahnmann[1] verwendet *teilweise desaktiviertes Silicagel* zur Säulenchromatographie von mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffen. Als Beispiel werden die Elution und Messung von R_f-Werten und Durchbruchskurven von *Benzo-α-pyren* an mit Wasser teilweise desaktiviertem Silicagel mitgeteilt. Das Wasser belegt dabei die aktivsten Zentren im Adsorbens. Vorteile gegenüber dem voll aktivierten Silicagel sind 1. definiertere Zonen, 2. mit dem Wassergehalt ansteigende Wanderungsgeschwindigkeiten der Zonen, 3. geringere Elutionsmittelmengen, 4. symmetrischere Durchbruchskurven, die lineare Adsorptionsisothermen und vernachlässigbare Wechselwirkungen zwischen den

Adsorptiven anzeigen, 5. Einstellung gewünschter R_f-Werte durch Kombination geeigneter Gele unterschiedlichen Desaktivierungsgrades mit verschieden stark polaren Elutionsmitteln, 6. Verwendung auch unpolarer oder schwach polarer Lösungsmittel, die bei der Untersuchung der Fraktionen im Ultraviolett zwischen 200—400 mμ nicht absorbieren und daher im Gegensatz zu polaren Lösungsmitteln nicht stören. — Zur *Darstellung* wird handelsübliches Davidson Silica Gel, Grade 922, 18—24 Std auf 160—180° C erhitzt, nach Abkühlen unter Luftabschluß auf Raumtemperatur in einer Flasche zur berechneten Menge Wasser (24%) gegeben und gut verschlossen aufbewahrt. Niedrigere Desaktivierungsgrade erhält man durch Vermischen berechneter Mengen dieses 24%igen Silicageles mit vollaktiviertem. — Fast neutrales Silicagel entsteht durch 2—3maliges Kochen der wäßrigen Suspension jeweils 1—3 min, Abdekantieren der feinstteiligen Teilchen, 1—2 min Schütteln mit carbonatfreiem Wasser und Absetzen in CO_2-freier Atmosphäre; das wiederholt man, bis der p_H-Wert der wäßrigen Suspension 6 ist. — Geringe, mit organischen Lösungsmitteln extrahierbare Verunreinigungen können vor der Aktivierung durch Waschen nacheinander mit Aceton, Methanol und Wasser entfernt werden. Silicagelsäulen mit von oben nach unten zunehmender Adsorptionsstärke können durch aufeinanderfolgendes Einschlämmen von Silicagel verschiedener Desaktivierungsgrade in der Säule erhalten werden. Es sind alle üblichen Elutionsmittel, ausgenommen Wasser stark verdrängende Alkohole, anwendbar. — Die *Versuchsbedingungen* bei Aufnahme der Elutionskurven waren jeweils 2,4 g Silicagel mit 0, 3, 6, 12, 18 und 24% Wasser sowie 100 μg Benzo[α]pyren in 200 μl der Elutionsmittel Cyclohexan oder Cyclohexan mit 8% (v/v) Benzol.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1307—1311 (1957). Nat. Inst. Health, Bethesda, Md.
B. Sansoni

Gaschromatographie. In Ergänzung der Arbeiten von A. I. M. Keulemans, A. Kwantes und P. Zaal[1] sowie von C. M. Drew und J. R. McNesby[2] beschreiben D. H. Szulczewski und T. Higuchi[3] die gaschromatographische Trennung der Gase *Sauerstoff*, *Stickstoff*, *Stickstoffmonoxyd*, *Kohlenmonoxyd*, *Kohlendioxyd* und *Distickstoffoxyd* bei der Temperatur einer Mischung aus Trockeneis und Aceton. Die Untersuchungen wurden ausgeführt, um die Zersetzungsgase in alten Amylnitrit-Ampullen zu identifizieren und um die Ergebnisse mit denen der Massenspektrometrie zu vergleichen. Bei tiefer Temperatur gelingt es — u. a. infolge der erhöhten Kapazität des Kieselgels —, Sauerstoff und Stickstoff der Luft zu trennen. Aus den Ampullen sind Sauerstoff, Stickstoff, Stickstoffmonoxyd. Kohlenmonoxyd und nach dem Aufwärmen der Säule bis 25° C Distickstoffoxyd und Kohlendioxyd in Übereinstimmung mit massenspektroskopischen Untersuchungen nachgewiesen worden. — *Arbeitsbedingungen.* Als Gaschromatograph diente ein selbstgebautes Gerät, das mit einer Wärmeleitfähigkeitszelle ausgerüstet war. Die 1,80 m lange Borosilicatglas-Säule von 6 mm ⌀ war spiralförmig aufgewickelt. Kieselgel (40—60 mesh) wurde eingefüllt und die Säule gleichmäßig bis zum Erscheinen der Natriumflamme erhitzt. Nach dem Anschließen an die Apparatur und nach der Stabilisierung des Trägergasstromes (Helium) wurde erneut mit einem Bunsenbrenner bis zum Verschwinden aller Feuchtigkeit erhitzt. Das Trägergas wurde unter einem Druck von 0,70 kg/cm² benutzt. Bei Raumtemperatur ergab sich eine Fließgeschwindigkeit von 30 ml/min, bei Kühlung von 45 ml/min. Die Wärmeleitfähigkeitszelle wurde bei einer Temperatur von 24° ± 1° C betrieben.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 357 (1955); vgl. diese Z. **152**, 216 (1956). — [2] Vapor Phase Chromatography, S. 217, Academic Press, New York, 1957. — [3] Analyt. Chemistry **29**, 1541—1543 (1957). Univ. Madison, Wisc. (USA).
D. Jentzsch

Die gasverteilungschromatographische Trennung der Oxydationsprodukte von Fettsäuren wurde von J. Nowakowska, E. H. Melvin und R. Wiebe[1] an einer Kolonne üblicher Bauart (Länge: etwa 190 cm, lichte Weite etwa 0,8 cm) untersucht, die als stationäre Phase D.C.-Hochvakuumsiliconfett auf Celite Nr. 545, 40—120 mesh, im Gewichtsverhältnis 1:10 enthielt und mit Helium als Trägergas (13 ml/min) betrieben wurde. Die zu untersuchenden Mono- und Dicarbonsäuren wurden in die Methylester übergeführt, die wegen ihrer höheren Dampfdrucke niedrigere Arbeitstemperaturen zulassen und damit die Gefahr der Zersetzung weitgehend ausschließen. — Die Verff. haben zunächst die den o. a. Arbeitsbedingungen zugeordneten Retentionszeiten der *Methylester von Capronsäure, Önanthsäure, Caprylsäure, Pelargonsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure* bei verschiedenen Temperaturen (150°, 160°, 170°, 200°, 210°, 215°, 230°, 240°, 250° C) ermittelt, ebenso die Retentionszeiten der *Dimethylester von Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure und Sebacinsäure* bei 150°, 170°, 180°, 200°, 220° und 240° C. Schwierigkeiten treten bei der Trennung der Ester von Mono- und Dicarbonsäuren dann auf, wenn die Molekülgrößen um nur drei C-Atome voneinander verschieden sind. — Bei der Trennung der durch selektive Oxydation der olefinischen Doppelbindungen nach R. U. Lemieux und E. von Rudloff[2] erhaltenen, ebenfalls in die Methylester übergeführten Spaltprodukte von *Ölsäure, Linolsäure und Linolensäure* wurde eine größere Anzahl von Oxydationsprodukten gefunden, als der theoretischen Erwartung entsprach. Ihre Natur und Herkunft konnte nicht geklärt werden. — Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Analyse der Oxydationsprodukte von „Neo-Fat Nr. 140", einem Handelsprodukt mit etwa 45% Ölsäure, 55% Linolsäure und einer Spur Linolensäure, und bei den Oxydationsprodukten der durch Hydrolyse von Sojabohnenöl gewonnenen Fettsäuren.

[1] J. amer. Oil Chemist's Soc. **34**, 411—414 (1957). North. Util. Res. Developm. Div., Peoria, Ill. (USA). — [2] Can. J. Chem. **33**, 1701 (1955). H. Hartkamp

Papierchromatographie. K. H. Schröder[1] gibt eine kritische Literaturübersicht über den *Einfluß des Papieres als Ionenaustauscher bei papierchromatographischen Arbeiten.* Im einzelnen werden folgende Kapitel behandelt: Austauschaktive Gruppen des Papiers, Bestimmung der Austauschkapazität, Einfluß auf papierchromatographische Trennungen, Papiere mit höherer Austauschkapazität (Linters-, Zellstoff- und Carboxylpapier bzw. Cellulosepulver; in der angegebenen Reihenfolge verzehnfacht sich jeweils die Austauschkapazität), Verminderung der Austauschkapazität (Veresterung der Carboxylgruppen, Veresterung der Hydroxylgruppen, Vernetzung aktiver Gruppen mit Aldehyden oder aldehydähnlichen Substanzen), Einfluß anorganischer Verunreinigungen des Papieres, salzimprägnierte und gepufferte Papiere, Einfluß des p_H-Wertes. — Verf. empfiehlt, vor papierchromatographischen Versuchen die Eigenschaften der zu trennenden Stoffe in bezug auf das Papier, das als polyfunktioneller, schwachsaurer Kationenaustauscher aufzufassen ist, zu berücksichtigen, um so das am besten geeignete Papier zu finden. — Zur *Bestimmung der Austauschkapazität* der Papiere wird das Verfahren von A. J. Ultee jr. und J. Hartel[2] abgeändert, indem an Stelle von Bleiacetat oder -nitrat eine 0,01 n Bleichloridlösung Verwendung findet. Die so an 20 verschiedenen Papieren gemessenen Austauschkapazitäten werden in einer Tabelle mitgeteilt. — Die Arbeit enthält 71 Literaturzitate.

[1] Chemiker-Ztg. **81**, 558—563 (1957). Macherey, Nagel & Co., Düren (Rhld.). — [2] Analyt. Chemistry **27**, 557 (1955); vgl. diese Z. **151**, 143 (1956). D. Jentzsch

I. Vavruch und M. Hejtmánek[1] liefern einen Beitrag zur Theorie der Papierchromatographie der *Alkali- und Erdalkalichloride*. Es werden die Beziehungen der R_f-Werte einzelner Salze und ihre Abhängigkeit von dem verwendeten Lösungsmittelgemisch, der Zusammenhang zwischen Fleckgröße auf dem Chromatogramm und der Salzkonzentration, sowie die Abhängigkeit des R_f-Wertes und der Fleckgröße von der Dauer der Analyse untersucht. Die Verteilung und die Adsorption der einzelnen Salze auf dem Papier werden konduktometrisch ermittelt. Auf die Möglichkeit der Mikrobestimmung von *Kalium*, *Natrium* und *Lithium* wird hingewiesen[2]. — *Apparatur und Arbeitsbedingungen*. Für das aufsteigende Chromatographieren dient ein Glasrohr ($55 \times 20 \times 20$ cm), dessen Enden dicht abgedeckt werden können. Es wird ungewaschenes Whatman-Papier Nr. 1 in Streifenform ($2{,}5 \pm 0{,}1$ cm breit, 40—57 cm lang) verwendet. Als Lösungsmittel dienen nach vorhergegangener Destillation: 97%iges Methanol, 98%iges Äthanol, Propanol, n-Butanol, n-Pentanol, Aceton, Pyridin und Benzol; in einigen Versuchen sind auch dest. Wasser und wäßrige Lösungen von Aceton und Pyridin herangezogen worden. Zur Auswertung werden die Chromatogramme mit 0,5 n $AgNO_3$-Lösung besprüht oder mit 2%iger $AgNO_3$-Lösung und mit methanolischer Lösung von Fluorescein behandelt. Zumeist wurden 0,04 ml der 0,35 n Salzlösungen eingesetzt. — Ergebnisse: Für Lithium-, Kalium-, Calcium- und Kupferchlorid werden die R_f-Werte für die Lösungsmittel Aceton, Pyridin, Wasser, Methanol und n-Butanol mitgeteilt und mit den Löslichkeiten der Salze in den entsprechenden organischen Verbindungen verglichen. Im allgemeinen steigen die R_f-Werte mit zunehmender Löslichkeit der Salze, doch bestehen keine quantitativen Beziehungen. Die Größe der Wanderung der Lösungsmittelfront hat einen deutlich sichtbaren Einfluß auf den R_f-Wert. Für die Abhängigkeit der einzelnen Bandbreite (Fleckgröße) von der Salzkonzentration gilt annähernd die Gleichung $h' = k \cdot c^n$ (h' Bandbreite, c Salzkonzentration, k bzw. n Konstanten). In erster Annäherung kann n für Kalium-, Natrium- und Lithiumchlorid mit 0,5 angenommen werden. Die Bandbreite ist ebenfalls eine Funktion der Analysendauer. Sie steigt um so mehr, je größer für ein bestimmtes Salz der R_f-Wert ist. Sie ist somit für Kaliumchlorid am kleinsten, für Lithiumchlorid am größten. — Die konduktometrischen Messungen (Zerschneiden des Chromatogramms in $2{,}5 \times 1{,}5$ cm große Stücke, Übergießen mit Leitfähigkeitswasser, Messen nach 30 min bei $20{,}0 \pm 0{,}5°$ C) lassen die gute Trennung von Kalium-, Natrium- und Lithiumchlorid bei Verwendung von Methanol erkennen. — Die Verff. versuchen den Mechanismus der Trennung der untersuchten Salze auf dem Papier aufzuklären und den Einfluß der verschiedenen Faktoren zahlenmäßig abzuschätzen.

[1] Chem. Listy **49**, 200—211 (1955) [Tschechisch]; Collect. czechoslov. chem. Commun. **21**, 1363—1375 (1956) [Englisch]. Inst. Chem. Techn., Prag (ČSR). — [2] Siehe I. Vavruch, M. Hejtmánek u. J. Bouzková: Chem. Listy **49**, 1782 (1955); vgl. diese Z. **153**, 193 (1956) D. Jentzsch

Die Leitfähigkeit von an Filtrierpapier adsorbierten Lösungen untersuchen R. Crawford und J. T. Edward[1]. Die elektrische Leitfähigkeit K eines Elektrolytvolumens V_1 von der Länge l und dem Querschnitt A sinkt auf den Wert K' ab, sobald die Elektrolytlösung von einem Stück Filtrierpapier von der gleichen Länge l und dem Volumen V_s aufgesaugt wird. Zur Kennzeichnung dieser Leitfähigkeitsminderung benutzen Verff.[1] den Hemmfaktor („obstructive factor") ϱ, der mit $\varrho = K'/K$ definiert ist. Die experimentell gemessenen Werte von ϱ werden in guter Näherung quantitativ durch eine von den Verff. entwickelte theoretische Beziehung dargestellt, welche das Ausmaß α der Flüssigkeitsaufnahme durch eine gegebene Papiermenge W_s enthält — $\alpha = V_1/W_s$ — und darüber hinaus die relative

Vergrößerung des zum elektrischen Leitvermögen nicht beitragenden Volumenanteiles V_s um den Bruchteil $x \cdot V_s$ infolge Quellung des Fasermaterials berücksichtigt: $\varrho = (\alpha - 2vx)/(\alpha + v)$. Darin ist v das spezifische Volumen des Fasermaterials. (Für Cellulosepapiere ist $v = 0{,}67$.) Die mit verschiedenen Elektrolytlösungen und an verschiedenen Papieren (Cellulose- und Glasfaserpapiere) gemessenen Werte von ϱ stimmen mit den nach vorstehender Gleichung berechneten verhältnismäßig gut überein. Sie liegen, je nach der Größe von α (ml/g) etwa zwischen 0,4 und 0,65; bei Glasfaserpapieren, deren Quellungsvolumen praktisch Null ist, gehen sie mit steigendem α gegen 1. Bei Cellulosepapieren hängt die Größe des Quellungsvolumens offenbar von der Natur des jeweils verwendeten Elektrolyten ab, jedoch können die Hemmfaktoren mit einem mittleren Wert von $x = 0{,}156$ auf etwa $\pm 8\%$ berechnet werden. Über die meßtechnischen Einzelheiten möge man sich an Hand des Originals orientieren.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1543—1546 (1957). Trinity College, Dublin (Irland).
H. Hartkamp

Polarographie. I. V. Pjatnizkij[1] gibt im Anschluß an einen früheren Bericht[2] einen Überblick über die Entwicklung der polarographischen Analyse anorganischer Stoffe in den Jahren 1954—1956 (170 Literaturzitate).

Auch J. Heyrovský[3] berichtet über die *Grundzüge der Entwicklung der Polarographie.* Der Anwendungsbereich und die Empfindlichkeit der verschiedenen Methoden werden besprochen, besonders geht Verf. auf die modernen Meßmethoden mit dem Kathodenstrahl-Oscillographen ein und beschreibt die zugehörigen Apparaturen.

[1] Zavodskaja Laborat. **23**, 668—678 (1957) [Russisch]. — [2] Pjatnizkij, I. V.: Zavodskaja Laborat. **21**, 7 (1955). — [3] Zavodskaja Laborat. **23**, 399—409 (1957) [Russisch]. Polarograph. Inst., Akad. Wiss. Prag (ČSR).
W. Böhm

Square-Wave-Titrimetrie. H. A. Laitinen und L. C. Hall[1] berichten über *potentiometrische Titrationen bei konstantem Strom oder bei konstanter Spannung (Dead stop-Titration),* bei denen die Elektroden mit Rechteck-Strom- bzw. Spannungs-Impulsen versorgt werden und nennen diese Methode „square-wave-titrimetry". Praktisch scheidet die Titration bei konstantem Stromimpuls wegen des stets erforderlichen Ladestroms aus. Bei konstantem Spannungsimpuls von 20 bis 50 mV und bei der Frequenz von 20 Hz ist der Ladeimpuls bei einem inneren Widerstand der Meßzelle von 50—60 Ohm und bei Verwendung von 0,4 mm starken und 5—10 mm langen Platindrahtelektroden so kurz, daß er die Messung mit einem Wechselstromvoltmeter nicht beeinflußt und damit eliminiert ist, ein Vorteil der Methode gegenüber der Polarisationstitration mit sinusförmigem Wechselstrom nach U. F. Franck[2]. Mit steigender Frequenz oder Spannung des Impulses und mit wachsendem Widerstand der Zelle wächst auch der Anteil des Ladestroms an der Meßanzeige. Bei *Titration von 10^{-5} bis $2 \cdot 10^{-4}$ m mit Natriumhydrogencarbonat gepufferten Jodlösungen in 0,1 m Kaliumjodidlösung mit $5 \cdot 10^{-4}$ bis 10^{-2} m Arsen(III)-lösung* werden Ergebnisse erhalten, die gegenüber der amperometrischen Titration (bei 0 V) zwischen —0,38 und +0,52% abweichen. Der Verlauf der Titrationskurve ist dabei dem der Amperometrie völlig analog, doch wird in verdünnten Lösungen eine auf das zehnfache geschätzte Empfindlichkeit angegeben. Die Ergebnisse sind nur reproduzierbar, wenn die Elektroden in 0,1 m Überchlorsäurelösung mit 3 V kathodisch unter Verwendung einer Hilfselektrode vorpolarisiert sind und wenn während der Messung gerührt wird (1200 U/min). Das gilt auch für Titrationen von *Cyanoferrat(II)* oder *Fe(II)-Ammoniumsulfat mit Cer(IV)-sulfat.* — Obwohl die Elektrodenreaktionen keineswegs rever-

sibel sind, weisen an der rotierenden Platinelektrode aufgenommene Polarisationskurven zur Analyse ausreichende Änderungen auf. Der mittlere Fehler der Titration $3 \cdot 10^{-3}$ bis $6 \cdot 10^{-3}$ m Lösungen mit etwa 0,1 n Lösungen liegt zwischen —0,4 und +1,2%. — Sehr umfangreich ist die Reihe der ausgeführten argentometrischen Titrationen etwa $7 \cdot 10^{-3}$ m Lösungen von *Chlorid, Bromid, Jodid und Cyanid mit 0,1 n Silbernitratlösung* an Silberdrahtelektroden, die mit der gleichen Genauigkeit wie amperometrische oder übliche Dead stop-Titrationen gelingen, am besten in Kaliumnitratlösung. Mit Rechteck-Spannungsimpulsen können aber auch noch $5 \cdot 10^{-4}$ m Chloridlösungen sehr zuverlässig titriert werden, vor allem auch Cl und Br oder auch Cl, Br und J im Gemisch. Bei Titrationen von Cyanid in Kaliumnitratlösung werden zwei Äquivalenzpunkte, in 0,1 m Ammoniaklösung dagegen nur einer beobachtet.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1390—1398 (1957). Univ. Urbana, Ill. (USA). — [2] Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **58**, 348 (1954). K. Cruse

Über die Verwendung von Anionenaustauschern in der analytischen Chemie berichten K. Liška und L. Klír[1]. Es werden die Elutionskonstanten der Chlorokomplexe von Ni, Mn, As, Co, Cu, Zn, Fe, Pb, Cd, Bi und Sn an dem stark basischen Anionenaustauscher OAL gemessen, dessen funktionelle Gruppe quaternär gebundener Stickstoff ist. In bezug auf die Abhängigkeit der Konstanten von der Säurekonzentration bestehen bei einzelnen Elementen große Unterschiede, die man zur Trennung dieser Elemente voneinander heranziehen kann. Bei geringen Unterschieden führt eine wiederholte Behandlung im Austauscher zum Ziel. Nachteilig ist gegenüber ausländischen Austauschern die geringe mechanische Festigkeit von OAL, weswegen die Säulen oft überholt werden müssen. Die Elutionskonstanten bei OAL unterscheiden sich mitunter beträchtlich von den Konstanten bei anderen Austauschern (Dowex-1, Wofatit L 150).

Im Anschluß an die vorstehende Mitteilung beschreiben K. Liška und L. Klír[2] die *Abtrennung kleiner Mengen Kobalt von Nickel*. Die von den Verff. am Austauscher OAL bestimmten Elutionskonstanten der Chloride von Ni und Co zeigen, daß Kobalt in 5 n und stärkeren Salzsäure am Austauscher zurückgehalten wird, während Nickel unabhängig von der Säurekonzentration unabsorbiert bleibt. Die größten Unterschiede ergeben sich in 9—12 n Salzsäure. — *Ausführung*. Man löst in 1 ml konz. Salzsäure die entsprechenden Mengen von Nickel- und Kobaltchloriden und filtriert durch eine 2 ml-Mikrosäule, die OAL (mit konz. Salzsäure gewaschen) von 0,08—0,10 mm Korngröße enthält. Die Durchlaufsgeschwindigkeit beträgt etwa 1 ml/min. Nach der Adsorption wird die Kolonne bis zum Verschwinden der Reaktion auf Ni mit 10 ml konzentrierter Salzsäure gewaschen, sodann wird Kobalt mit 10 ml Wasser eluiert. Der Co-Gehalt des Eluats wird colorimetrisch, z. B. mit α-Furylmonoxim bestimmt[3]. Die Methode läßt sich nicht direkt zur Isolierung von Kobalt aus einem komplizierten Gemisch anwenden, da eine Reihe anderer Ionen, wie Fe^{3+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Sn^{4+} usw. mitabsorbiert werden.

K. Liška und L. Klír[4] berichten weiter, daß das Austauschverfahren auch zur *Trennung kleiner Mengen Pb, Zn, Cd, Sn* und *Bi von Cu, Co und Fe* dienen kann. In 0,5—3 m Salzsäure wird kein Cu^{2+}, Co^{2+} oder Fe^{3+} durch den Anionenaustauscher OAL festgehalten, während Pb^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Sn^{4+} und Bi^{3+} als komplexe Anionen adsorbiert werden. Nach Waschen der Säule mit 0,5—3 m Salzsäure können Pb^{2+}, Zn^{2+} und Sn^{4+} mit 0,1 m Salzsäure eluiert werden; Cd^{2+} wird anschließend mit destilliertem Wasser , Bi mit 5%iger Salpetersäure ausgewaschen. In den Eluaten können Zn^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+} komplexometrisch titriert werden, Sn^{4+} und Bi^{3+} kann man colorimetrisch mit Quercetin bzw. Thioharnstoff bestimmen. Die Methode eignet

sich zur Trennung und Bestimmung der Verunreinigungen in reinem Kupfer, Kobalt oder Eisen. Bei einer Einwaage von 5—10 g von reinsten Kupfer sind noch 0,0006 und 0,0008% Cd bestimmt worden.

[1] Chem. Listy **51**, 1467—1470 (1957) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. f. Metalle, Panenské Břežany (ČSR). — [2] Chem. Listy **51**, 1547—1548 (1957) [Tschechisch]. — [3] Martínek, J., u V. Hovorka: Chem. Listy, im Druck. — [4] Chem. Listy **51**, 1549—1550 (1957) [Tschechisch]. O. Pollak von Emhofen

Aufbau und Anwendungen einer Reihe einfacher Photometer im infraroten und ultravioletten Spektralbereich werden von A. Berton[1] in einem Übersichtsreferat beschrieben. Unter Verzicht auf kostspieligere Doppelstrahlverfahren mit selektivem Empfänger oder Modulator benutzt Verf. ein einfaches Einzelstrahlgerät für Untersuchungen im nahen IR, das mit einem Glühdraht als Strahler, Glasoptik und einem Thermoelement mit Spiegelgalvanometer als Empfänger — gegebenenfalls mit photographischer Registrierung — arbeitet. Beispiele für Analysen von H_2O/D_2O-Gemischen (0—100%) und für Wasserbestimmung in Lösungsmitteln werden angegeben. Für den Fall der CO_2-Bestimmung in Luft (0—4%) empfiehlt sich die Verwendung einer Bunsenflamme als selektiver Strahler; die Genauigkeit beträgt etwa 5% zwischen 0 und 1% CO_2. Zur Analyse UV-absorbierender Gase und Lösungen benutzt Verf. ein einfachstes Differentialphotometer mit Hg- oder Cd-Lampe als Strahler und zwei Cs-Sb-Zellen als Empfänger; Filterlösungen zur Auswahl bestimmter Linien werden angegeben. Zahlreiche Anwendungen werden genannt; die Empfindlichkeit wird z. B. angegeben zu $2 \cdot 10^{-6}$ g/ml für $NaNO_2$ in Wasser, $5 \cdot 10^{-8}$ g/ml für Ascorbinsäure in Wasser, 10^{-7} g/ml für Nicotinsäure in Alkohol, 10^{-7} g/l für Quecksilber in Luft. (16 Abbildungen.)

[1] Chim. analytique **39**, 288—297 (1957). C.N.R.S. (Frankreich). G. Bergmann

Ein Mikroebulliometer zur Molekulargewichtsbestimmung kleiner Probemengen (etwa 10—15 mg) haben M. Dimbat und F. H. Stross[1] ähnlich einem bereits früher benutzten Instrument[2] konstruiert. Das Lösungsmittelvolumen ist auf 5 ml reduziert und die Temperaturmessungen werden mit Hilfe von Thermistoren vorgenommen, so daß Temperaturdifferenzen bis zu $6 \cdot 10^{-5}$° C gemessen werden können. Dadurch kann der Bestimmungsbereich auch auf Verbindungen mit hohem Molekulargewicht (etwa 20000) ausgedehnt werden.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1517—1520 (1957). Shell Development Co., Emeryville, Calif. (USA). — [2] Bonnar, R. U., M, Dimbat und F. H. Stross: Number Average Molecular Weight, im Druck, Interscience, New York. K. Machner

Fluorimeter zur Uranbestimmung. Ein von J. T. Byrne[1] beschriebenes Gerät zur *fluorimetrischen Uranbestimmung* in Natriumfluorid-Natriumcarbonat-Kaliumcarbonat-Schmelzaufschlüssen zeichnet sich nicht nur durch hohe Empfindlichkeit ($2 \cdot 10^{-9}$ g U) und einen sehr weiten Arbeitsbereich, sondern besonders durch seine Unempfindlichkeit gegenüber Schwankungen der Spannungsversorgung und der Intensität des Erregerlichtes (Quecksilberlampe mit Filter ~ 360 mμ) aus. Dies erreicht der Verf. dadurch, daß parallel zu dem als Empfänger dienenden, mit einer vorgeschalteten Gelb/Grün-Filterkombination (Corning Nr. 3—68 und 4—76) versehenen Sekundärelektronenvervielfacher (RCA 5819) ein zweiter, gleichartiger SEV (Monitor) geschaltet wird, welchem über eine planparallele Glasplatte ein Teil ($\approx$ 8%) der Erregerlichtintensität zugeführt wird. Beide SEV liegen in Reihe mit der Spannungsversorgung und einer Regelröhre 6 SJ 7. Ein Anstieg der Erreger-

lichtintensität bewirkt über den Ausgang des Monitor-SEV, der am Gitter der Regelröhre 6 SJ 7 liegt, einen erhöhten Spannungsabfall über diese Röhre und damit ein Absinken der Dynodenspannung, d. h. des Verstärkungsfaktors, wodurch ein Anstieg des als Konzentrationsmaß dienenden, über einen Ableitwiderstand am Empfänger-SEV gemessenen Spannungsabfalls vermieden wird. — Bei ansteigender Versorgungsspannung wird zunächst die Dynodenspannung, damit aber auch der Strom am Ausgang des Monitor-SEV größer, der wiederum den Meßwert in der beschriebenen Weise von den Schwankungen unabhängig macht. Spannungsschwankungen von $\pm$ 15 V verursachen in allen Meßbereichen höchstens Abweichungen von 2% des Vollausschlages; Änderungen der Erregerlichtintensität um —30% waren ohne merkliche Wirkung auf den Meßwert. Durch Einschaltung verschiedener Ableitwiderstände am Empfängerausgang lassen sich die Meßbereichsgrenzen dem jeweiligen Einzelfall anpassen. Die Meßwerte sind außerordentlich stabil; ihre Varianz (relative Standardabweichung) beträgt etwa 4%. Sie läßt sich durch geeignete Probenvorbereitung noch weiter vermindern. Zur Erzielung genauer Resultate sind jedoch Temperaturschwankungen im Meßraum tunlichst zu vermeiden. Das Gerät ist mit einem Probentisch für 12 Proben ausgestattet.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1408—1412 (1957). The Dow Chemical Co., Denver, Colo. (USA). H. HARTKAMP

Eine automatische Lösungsmittelextraktionsapparatur zur Abtrennung des Urans von Fe, Cu, Ni und Zn für die Analyse des Urans wird von C. A. KIENBERGER[1] beschrieben. Die Genauigkeit von Extraktion und Analyse liegt innerhalb $\pm$1,25% U. Die durch spektrographische Analyse ermittelte Reinheit von U beträgt mindestens 99,7%. Die Apparatur besteht aus 2 Glaszellen, die im oberen Teil durch überkreuzte Glasrohre miteinander verbunden sind. Jede Zelle enthält einen mit Ein- und Auslauf versehenen, motorgetriebenen Spezialrührer, durch den das Lösungsmittel Dibutylcarbitol in die wäßrige Lösung und durch die Verbindungsarme zum Regenerieren in die 2. Zelle und zurück in die 1. Zelle gebracht wird usw. Bei Gegenwart von $(NH_4)_2SO_4$-Lösung in der 2. Zelle beträgt das Verteilungsverhältnis des Urans aus wäßriger $Al(NO_3)_3$-Lösung 1:140000. Die Extraktion ist nach 60 min quantitativ.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1721—1722 (1957). Union Carbide Nuclear Co., Oak Ridge, Tenn. (USA). HILDEGARD PLUSKAL

IV. Spezielle analytische Methoden

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Die spektrographische Bestimmung von Aluminiumoxyd in Blei-Borosilicat-Glasfritten behandelt A. M. LIEBMAN[1]. Diese Untersuchung ist deshalb wichtig, weil Al_2O_3 die Eigenschaft hat, die Gläser gegen Atmosphärilien unempfindlich zu machen, außerdem die Viscosität der Schmelze zu vergrößern und den Erweichungspunkt zu erhöhen. Der Verf. behandelt zunächst die von anderen Autoren angewandten Analysenverfahren und gibt dann eine eingehende experimentelle Begründung und eine Beschreibung der von ihm entwickelten spektrochemischen *Arbeitsvorschrift*. Die Proben werden fein pulverisiert und im Verhältnis 1 : 2 mit einer Mischung von Graphitpulver + 4% Kobaltoxyd verrieben. Das Kobalt dient als Bezugselement. Die pulverförmige Mischung wird in ausgebohrte Graphitelek-

troden eingepreßt. Zur Anregung dient ein Gleichstrom-Dauerbogen von 220 V und 8,5 A. Zur Aufnahme wird ein großer Quarzspektrograph in Littrow-Montierung mit einer Dispersion von 2,0 Å/mm bei 2370 Å verwendet. Die Spaltweite beträgt 20 μ. Als Analysenlinien werden die beiden koinzidierenden Linien Al I2372,084 Å und Al I 2372,115 Å verwendet, und als Bezugslinie dient Co I 2371,458 Å. Die Platteneichung erfolgt nach dem Verfahren von CHURCHILL an Hand einer Reihe von Kobaltlinien. Zur quantitativen Bestimmung werden Standardproben aus entsprechend eingewogenen Mengen von Al_2O_3, SiO_2, B_2O_3 und PbO synthetisiert. Mit ihrer Hilfe werden Eichkurven aufgestellt, an Hand derer dann die Auswertung in der üblichen Weise erfolgt. Die Variationsbreite bei jeweils drei Bestimmungen beträgt $\pm$ 2,3% des Gehaltes.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 899—902 (1957). Pittsburgh Plate Glass Co., Creighton, Pa. (USA). J. VAN CALKER

Zur Bestimmung von μg-Mengen Silber in Bleiglätte und Mennige verwenden E. S. DICKER und E. A. JOHNSON[1] die colorimetrische Methode mit *p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin*. Sie eignet sich zur Untersuchung von Bleioxyd, welches zur Kupellation Verwendung finden soll und deshalb möglichst frei von Edelmetallen sein muß. Die an sich einfache Methode erfordert die genaueste Einhaltung der Arbeitsvorschrift, da kleine Abweichungen zu fehlerhaften Resultaten führen können. — *Ausführung.* Man gibt zu 0,5 g des zu untersuchenden Bleioxydes 1 ml 5n Salpetersäure, 1 ml Wasser und 0,4 ml 20%ige Wasserstoffperoxydlösung, löst unter Rühren, bringt den p_H-Wert der Lösung mit 5n Natronlauge auf 5,1 und anschließend mit 1n Salpetersäure auf wenig unter 3,6, bis eine klare Lösung resultiert, die in ein 50 ml-Neßlerglas übergeführt wird. Man versetzt mit 0,5 ml 0,02%iger äthanolischer p-Dimethylaminobenzylrhodanin-Lösung und vergleicht die Färbung nach 5 min mit einem Standard. Bei Abwesenheit von Silber erhält man eine Gelbfärbung. Bei Anwesenheit von Silber tritt eine orange- bis blaßrote Färbung der Lösung je nach der Menge des Silbers auf. Es können so noch 0,5 μg Silber in 0,5 g Bleioxyd bestimmt werden.

[1] Analyst **82**, 285—286 (1957). Hopkin a. Williams Ltd., Chadwell Heath, Essex (England). KLAUS BRODERSEN

Die Bestimmung von Eisen(III)-nitrat in fluorwasserstoff-salpetersauren Eisenbeizlösungen[1] führt K. MUKAEWAKI[2] maßanalytisch durch. Das Eisen liegt in der sauren Lösung in Form von Fe^{3+} vor und reagiert oberhalb 50° C bei Gegenwart von 5—10% Salpetersäure und 2% Flußsäure nahezu quantitativ mit Kaliumjodid unter Freiwerden von Jod, das in üblicher Weise mit eingestellter Thiosulfatlösung titriert werden kann. Die Genauigkeit der Methode, die sich besonders für Routineanalysen eignet, ist mit $\pm$ 5% angegeben.

[1] Frühere Mitteilungen vgl. diese Z. **158**, 67 (1957), **160**, 443 (1958). — [2] Jap. Analyst **6**, 418—422 (1957) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.). Nippon Tokushu Steel Tube Co., Ltd. (Japan). K. MACHNER

Zur Bestimmung von Eisen, Calcium, Zink und Phosphorsäure in Phosphatierungsbädern hat O. BORCHERT[1] ein Titrationsverfahren unter Verwendung von *Äthylendiamintetraacetat (ÄDTA)* ausgearbeitet. Man titriert zunächst das Eisen(III) mit ÄDTA bei p_H 2—2,5, reduziert mit Ascorbinsäure zum Eisen(II)-komplex, neutralisiert mit Ammoniak bis zum bleibenden Niederschlag, löst diesen wieder in Natriumcyanid, erhitzt zum Sieden und bringt den p_H-Wert der Lösung mit genügend Ammoniak-Ammoniumchlorid-Pufferlösung auf 9—10. Nach Zugabe des

Eriochromschwarz T-Indicators (Verreibung 1 : 300 mit NaCl) versetzt man mit einem Überschuß an ÄDTA-Lösung und titriert mit Magnesiumchloridlösung zurück (der ÄDTA-Verbrauch ergibt die Calciummenge). Jetzt versetzt man zur Zerstörung von Cyanid tropfenweise mit Formaldehyd bis zur Rotfärbung und titriert das Zink mit ÄDTA-Lösung. Anschließend wird das Phosphat als Magnesiumammoniumphosphat gefällt, nach Filtration wird der Magnesiumgehalt der Fällung durch Titration mit ÄDTA-Lösung ermittelt. Die Originalarbeit enthält genaue Arbeitsvorschriften.

[1] Chem. Techn. **9**, 419—420 (1957). VEB Härtol-Werk, Magdeburg.

KLAUS BRODERSEN

Zur maßanalytischen Bestimmung von Calcium und Silber in photographischem Material empfehlen G. SJÖSTEDT und L. GRINGRAS[1] die Titration mit ÄDTA. Zunächst wird das Calcium mit verdünnter Salzsäure aus der Gelatineschicht herausgelöst und unter Verwendung von Murexid oder Calcon[2] als Indicator in üblicher Weise titriert. Anschließend löst man das Silberhalogenid in ammoniakalischem Reaktionsmedium mit Nickeltetracyanid. Dabei wird die dem Silber äquivalente Nickelmenge aus dem Cyankomplex entbunden und kann mit ÄDTA gegen Murexid als Indicator titriert werden[3]. — *Arbeitsweise.* Zur *Calciumbestimmung* werden 30 cm² des Filmmaterials in einem Becher 5 min lang mit 100 ml dest. Wasser und 1 ml 1 m Salzsäure behandelt. Man spült die Lösung in einen Erlenmeyer-Kolben und wäscht die Probe noch 2mal mit je 25 ml Wasser. Die nun erhaltene Lösung wird mit 10 ml 1 m Natronlauge und einigen Tropfen gesätt. Murexidlösung versetzt und mit 0,01 m ÄDTA-Lösung bis zum Farbumschlag des Indicators titriert. — *Silberbestimmung.* Man gibt zu der Filmprobe, aus der das Calcium herausgelöst worden ist, 10 ml NH_4Cl-NH_4OH-Puffer (13,5 g Ammoniumchlorid + 88 ml konz. Ammoniak in 250 ml), 20 ml 2%ige $K_2[Ni(CN)_4]$-Lösung und 10 ml konz. Ammoniak, rührt, bis sich alles Silberhalogenid gelöst hat (der Film muß vollkommen durchsichtig sein), fügt dann noch 100 ml Wasser und einige Tropfen gesätt. Murexidlösung hinzu und titriert mit 0,01 m ÄDTA-Lösung, bis der Indicator nach Violett umschlägt. — 1 ml 0,01 m ÄDTA-Lösung entspricht 0,4008 mg Ca und 2,1576 mg Ag.

[1] Chemist-Analyst **46**, 58—59 (1957). AB Ceaverken, Strängnäs (Schweden). — [2] HILDEBRAND, G. P., and C. N. REILLEY: Analyt. Chemistry **29**, 258 (1957); vgl. diese Z. **158**, 284 (1957). — [3] FLASCHKA, H.: Mikrochemie verein. Mikrochim. Acta (Wien) **40**, 21 (1952); vgl. diese Z. **143**, 203 (1954).

K. MACHNER

Zur Bestimmung des Diacetyls im Sulfitsprit schlagen T. SALO und H. SUOMALAINEN[1] ein Verfahren vor, das auf der photometrischen Auswertung der Reaktion mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin (DN) beruht. Es bilden sich leicht kristallisierbare Hydrazone, die in alkalischer Lösung in farbige chinoidähnliche Verbindungen übergehen. — *Zur Bestimmung des Diacetylgehaltes zwischen 0 und 3 mg/l* versetzt man 10 ml Probe mit 30 ml Reagens (2,5 DN in 160 ml konz. Salzsäure und 840 ml Wasser), und läßt 3 Std bedeckt stehen, setzt 50 ml carbonylfreien absoluten Alkohol zu, läßt weitere 15 min bei gelegentlichem Umrühren stehen und filtriert dann durch ein Jenaer Glasfilter 1G5; das Filter darf niemals trocken werden. Man wäscht 5mal mit je 5 ml carbonylfreiem abs. Alkohol, läßt vollständig ablaufen und saugt trocken. An Stelle der Saugflasche wird nun ein trockenes Saugrohr am Filter angesetzt. Das verwendete Becherglas wird 2mal mit je 5 ml Pyridin (Merck für die Papierchromatographie) ausgespült und die Lösung auf das Filter gegossen. Erst nach einiger Wartezeit wird die Saugpumpe eingeschaltet. Das Auflösen des Niederschlages wird 2mal mit je 3 ml Pyridin fortgesetzt; dann wird trocken ge-

saugt. Man füllt die Pyridinlösung in einem 25 ml-Meßkolben mit Pyridin zur Marke auf, versetzt 10 ml der Lösung mit 1 ml Äthylendiaminhydrat (Merck, purum), schwenkt so um, daß der Stopfen noch trocken bleibt, läßt 18 Std stehen und mißt die Extinktion bei 530 mμ gegen Wasser. *Bei Gehalten zwischen 3 und 12 mg/l* nimmt man 3 ml der Probe und 9 ml Reagens. Nach 3 Std werden 15 ml carbonylfreier Alkohol zugefügt, worauf man wie oben weiter behandelt. Aus den Eichkurven für 0—3 mg/l bzw. 3—12 mg/l entnimmt man den Diacetylgehalt der Spritprobe. Die Reaktionsprodukte des Acetaldehyds und des Acetoins sind leichtlöslich und werden durch das Auswaschen mit absolutem Alkohol entfernt.

[1] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **106**, 367—372 (1957). Staatl. Alkoholmonopol, Helsinki (Finnland). B. Rossmann

Die Dichten und Refraktionsindices für Glykol-Wasserlösungen mit 10—90% Glykol haben T.-T. Chiao und A. R. Thompson[1] für die Glykole *Triäthylenglykol*, $HOC_2H_4OC_2H_4OC_2H_4OH$, *Dipropylenglykol*, $O(CH_3CHOHCH_2)_2$ und *Hexylenglykol*, $CH_3CHOHCH_2C(CH_3)OHCH_3$ bestimmt. Die Dichtebestimmungen werden bei 25° C, die Refraktionsmessungen bei 20 und 25° C durchgeführt und in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Lösung graphisch aufgetragen. Mit Hilfe von Dichtebestimmungen kann die Zusammensetzung von Triäthylenglykollösungen mit 0—70% Glykol bis auf 0,1 Gew.-%, die Zusammensetzung von Dipropylenglykollösungen mit 0—25% bis auf ± 0,15 Gew.-% und die Zusammensetzung von Hexylenglykollösungen mit mehr als 30% Glykol bis auf ± 0,3 Gew.-% bestimmt werden. Mit Hilfe von Refraktionsmessungen kann die Zusammensetzung aller Glykollösungen außer solchen mit mehr als 95% Hexylenglykol bis auf ± 0,1 Gew.-% bestimmt werden, bei den letztgenannten Mischungen bis auf ± 0,4 Gew.-%. Es wird nachgewiesen, daß die Gleichung von Eykman, $\frac{n^2-1}{n+0,4} \cdot \frac{1}{d} = C_1$ für Temperaturkorrekturen zwischen 20 und 25° C gut geeignet ist. (n = Refraktionsindex, d = Dichte). Die Konstante C_1 wurde bei 20 bzw. 25° C für Triäthylenglykol zu 0,5369, für Dipropylenglykol zu 0,5728 bzw. 0,5727 und für Hexylenglykol zu 0,6156 bzw. 0,6160 bestimmt.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1678—1681 (1957). Univ. Kingston, R. I. (USA).
Hildegard Pluskal

Die papierchromatographische Trennung und Identifizierung von Fettsäuren (FS) im Rahmen der Untersuchung des fetten Öles der Samen von *Digitalis ferruginea L.* beschreiben M. R. Tulus und S. Imre[1]. — *Verfahren.* Man trennt zunächst das FS-Gemisch nach der Methode von S. R. Alpar[2] in feste (Fraktion I) und flüssige (Fraktion II) FS und führt beide Fraktionen nach dem Verfahren von M. R. Tulus und O. Y. Izgi[3] durch Einwirkung von Carbo-di-p-dimethylaminophenylimid (CDI) in ihre N-acyl-N,N'-bis-p-dimethylaminophenylharnstoff-Derivate über. Für die mit diesen Ureiden durchgeführte aufsteigende papierchromatographische Entwicklung wird mit Vaseline imprägniertes Whatman-Papier Nr. 1[3] benutzt. Als mobile Phase dient für Fraktion I Eisessig-Wasser-Dioxan (52:33:15), für Fraktion II Eisessig-Wasser-Essigester (22,5:65:12,5). Auf dem gleichen Chromatogramm läßt man die substituierten Ureide der zu erwartenden FS als Bezugssubstanzen mitlaufen. Verff. beobachteten bei der Durchführung dieses Verfahrens folgende R_f-Werte. Fraktion I: *Arachidinsäure* 0,37; *Stearinsäure* 0,46; *Palmitinsäure* 0,55; *Myristinsäure* 0,64; *Laurinsäure* 0,73. Fraktion II: *Ölsäure* 0,49; *Linolsäure* 0,55 (*Linolensäure* 0,59; *Stearinsäure* 0,43; *Palmitinsäure* 0,51; *CDI* 0,86). Die Arbeit

enthält außerdem Angaben über die Identifizierung der ungesättigten FS durch deren Überführung in Oxy- bzw. Bromstearinsäuren.

[1] Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul, Sér. C, **22**, 199—207 (1957). Univ. Istanbul (Türkei). — [2] Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul, Sér. A, **13**, 30 (1948); vgl. C. A. **42**, 6138 (1948). — [3] Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **289**, 127 (1956); vgl. diese Z. **154**, 298 (1957). K. Söllner

Die Untersuchung des Verhaltens von Zuckerkohle gegen Laugen führen B. R. Puri, G. Singh und L. R. Sharma[1] mittels elektrometrischer, konduktometrischer und visueller Titration mit Alkalilaugen durch. — *Ausführung.* Man übergießt in Schliffkolben je 0,5 g Zuckerkohle mit steigenden Mengen 0,1 n Natronlauge oder Bariumhydroxydlösung, füllt mit dest. Wasser auf je 50 ml auf und bestimmt nach 48stündigem Schütteln die p_H-Werte der Ansätze mittels einer Cambridge-Glaselektrode sowie ihre Leitfähigkeit mit einer Pye-Brücke. Auf analoge Weise behandelt man Kohleproben mit wechselnden Mengen Calciumcarbonat und Bariumsulfid, wobei man zusätzlich die Konstanten nach 8stündigem Erhitzen unter Rückfluß mißt. Zur visuellen Bestimmung des Alkaliverbrauches schüttelt man 1 g Kohle 48 Std lang mit 80 ml 0,2 n Alkalilauge und führt mit einem aliquoten Anteil der von der Kohle abgetrennten Lauge die Rücktitration mit 0,2 n Säure durch. Das Original enthält Diagramme und Tabellen mit von Verff. bei der Untersuchung von Aktivkohlen erhaltenen Werten.

[1] J. Indian chem. Soc. **34**, 357—363 (1957). Panjab Univ., Hoshiapur (Indien). K. Söllner

Über Antibiotica in Futtermitteln berichten W. A. Randall und J. M. Burton[1]. Es handelt sich um die Antibiotica *Chlortetracyclin, Oxytetracyclin, Penicillin* und *Bacitracin*, die in einer Gemeinschaftsuntersuchung nach Standardmethoden[2] extrahiert und mikrobiologisch mit Sarcina lutea, Micrococcus flavus und Bac. cereus var. mycoides getestet wurden. Auf Grund der statistischen Auswertung der Ergebnisse (2 Tabellen) werden die Standardmethoden für Futtermittel empfohlen.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **40**, 857—865 (1957). Food a. Drug Admin., Washington (USA). — [2] Tentative Methods for the Determination of Antibiotics in Animal Feeds, U. S. P. Reference Standards, New York 1955. A. Mührdel

Eine polarographische Methode zur Bestimmung des Xanthatgehaltes bei der Flotation von Sulfiden wird von S.-C. Sun und R. T. Holzmann[1] angegeben. An Lösungen von reinem Kaliumäthyl- und Kaliumisoamyl-Xanthat in Grundlösung aus Natronlauge (0,05 n) und Kaliumchlorid (0,1 n) wird gezeigt, daß sich im Konzentrationsbereich 0,05—2,5 · 10^{-3} m bei Zusatz von Eosin (10^{-3} m) an der Tropfelektrode (mit $t = 4{,}33$ sec, $m = 1{,}79$ mg/sec bei 71,6 cm Quecksilbersäule und −0,60 V in Wasser) und nach Belüften mit Stickstoff ausgezeichnete Polarogramme erhalten lassen, in denen die Reduktionsstufenhöhen bei $E_{1/2} = -0{,}26$ *(Äthylxanthat)* bzw. −0,38 V *(Isoamylxanthat)* gegen die gesättigte Kalomelelektrode der Konzentration streng linear proportional sind, ohne daß ein Grundstrom zu berücksichtigen wäre. Werden Flotationstrüben vor der polarographischen Analyse durch Zentrifugieren geklärt, dann kann der Xanthatgehalt nach dieser Methode direkt in der Flotationslösung auf 3% genau bestimmt werden. Sulfid, Carbonat, Sulfit, Silicat und Sulfat sind dabei ohne Einfluß. Ein Thiosulfatgehalt stört nicht, wenn der Xanthatgehalt zwischen 16 und 160 mg je Liter liegt und mindestens das vierfache des Thiosulfatgehalts ausmacht.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1298—1300 (1957). Pensylv. State Univ., Univ. Park Pa. (USA). K. Cruse

Bei der komplexometrischen Bestimmung von Tetraäthylblei in Benzin nach der Säurehydrolyse des Tetraäthylbleis stören Eisen und der Farbstoff des Benzins. Man vermeidet die Störungen, wenn man nach J. J. Russ und W. Reeder[1] das Blei zuvor durch Fällung als Sulfat abtrennt. — *Ausführung.* In einem mit Rückflußkühler versehenen Stehkolben hält man 100 ml Benzin mit 50 ml konz. Salzsäure 30 min in leichtem Sieden, läßt das Wasser aus dem Kühler ab, fügt zu dem Kolbeninhalt 100 ml Wasser und kocht allmählich auf 5—10 ml ein. Nun gibt man 15 ml konz. Salpetersäure hinzu und kocht wieder auf 5—10 ml ein. Zuletzt versetzt man mit 15 ml konz. Schwefelsäure und kocht, bis Schwefelsäurenebel entstehen und diese durch heftiges Sieden der Schwefelsäure aus dem Kolbeninnern herausgetrieben werden. (Etwaige Kohlereste müssen vorher durch Nachgeben von 5 ml Salpetersäure oxydiert werden.) Nach dem Abkühlen verdünnt man mit 100 ml Wasser und 50 ml Alkohol, kocht 10 min unter Rückfluß, spült den Kühler mit 30 ml 1:2 verdünntem Alkohol in den Kolben hinein und läßt mindestens 1 Std stehen. Die Flüssigkeit über dem Bleisulfat filtriert man durch ein Glasfaserpapierfilter, wäscht den Niederschlag durch Dekantieren mit 30 ml Alkohol und löst ihn einschließlich des Anteils auf dem Filter durch Zusatz von 0,5 g Ammoniumtartrat, 100 ml Wasser und 10 ml Pufferlösung (600 ml konz. Ammoniak + 20 g Ammoniumchlorid im Liter). Dann verdünnt man auf 300 ml, fügt je etwa 100 mg Kaliumcyanid, Hydroxylammoniumchlorid und Indicatorpulver (1 g Eriochromschwarz T mit 50 g wasserfreiem Natriumsulfat verrieben) sowie 5,0 ml 0,02 n Magnesiumchloridlösung (zur Verbesserung des Farbumschlages) hinzu und titriert mit Dinatriumäthylendiamintetraacetatlösung (3,9 g im Liter; gegen Bleinitrat als Urtiter eingestellt).

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1331—1332 (1957). Campbell Taggart Res. Corp., Dallas, Tex. (USA). F. Neumann

Bei der Bestimmung von Schwefel in Erdöldestillaten weist W. R. Battles[1] eine Reihe von Vorteilen seiner *Fadendochtmethode*[2] im Vergleich zu der *ASTM-Lampenmethode*[3] nach. Sie bestehen vor allem in einer besseren Erfassung des gelösten elementaren Schwefels und des Schwefels in leichtflüchtigen Verbindungen, in der Abkürzung der Analysendauer auf 12—15 min durch Verkleinerung der Einwaage auf 0,5—1,0 ml Öl, Beschleunigung der Verbrennung höher viscoser Fraktionen sowie Herabsetzung der Explosionsgefahr. Als Neuerung gegenüber der bisherigen Verbrennung in Luft[2] wird die Verbrennung in einem Kohlendioxyd—Sauerstoffgemisch (60:40 bis 70:30 Vol.) eingeführt. Außerdem wird die viel Absorptionsflüssigkeit benötigende Vorlage mit Glasfritte durch ein einfaches Gaseinleitungsrohr in einem engen zylindrischen Gefäß ersetzt, wobei zur Absorption der Schwefeloxyde 20 ml 1%ige Wasserstoffperoxydlösung genügen. Durch das Fernhalten der Luft wird bei stickstofffreien Erdöldestillaten die Bildung von Stickoxyden vermieden, und man kann in der Vorlage die Schwefelsäure durch Titration mit 0,006 n Natronlauge bestimmen. Bei sehr geringem Schwefelgehalt und falls noch chlorierte Kohlenwasserstoffe anwesend sind, ermittelt man die Schwefelsäure besser turbidimetrisch als Bariumsulfat nach der Methode der Shell Oil Co.[4], oder bei Abwesenheit von Blei und anderen metallischen Verunreinigungen durch Titration mit Bariumperchloratlösung und Thorin als Indicator nach J. S. Fritz und S. S. Yamamura[5]. Die zur Verbrennung des Analysenmaterials mit CO_2—O_2 unter Luftausschluß abgeänderte Apparatur ist in der Originalarbeit abgebildet und der Arbeitsgang ausführlich beschrieben.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1338—1346 (1957). Fletcher Oil Co., Wilmington, Calif. (USA). — [2] Battles, W. R.: Petroleum Engr. **27**, C-41 (Juli 1955). — [3] *Amer.*

Soc. Testing Materials, Method D 1266-53T (1953). — [4] *Shell Oil Co., Method Series*, Method No. 303, Shell Development Co., Emeryville, Calif. (USA). — [5] Analyt. Chemistry **27**, 1461 (1955); vgl. diese Z. **154**, 283 (1957). F. NEUMANN

Ein Verfahren zur Mikrobestimmung von freiem und gebundenem Schwefel in Erdöldestillaten beschreibt N. W. HOUGHTON[1]. Das zu untersuchende Produkt wird in einer Sauerstoff-Wasserstoffflamme verbrannt. Das entstandene SO_2 wird mit Wasserstoffperoxyd oxydiert und das gebildete Sulfat turbidimetrisch bestimmt. Die Methode zeigt bei Schwefelgehalten von 2—11 ppm, eine Standardabweichung von 0,6—1,0 ppm, während bei 300 ppm die Standardabweichung 8 ppm beträgt. — *Ausführung.* Die zu untersuchende Probe wird in einer Verbrennungsapparatur, unter Zusatz von Isooctan, verbrannt. Die Absorptionsvorlage ist mit 10 ml 30%iger Wasserstoffperoxydlösung, 2 ml 2-Äthylhexanol und 50 ml Wasser beschickt. Nach Beendigung der Verbrennung wird die Absorptionslösung mit 20 ml 10%iger NaCl-Lösung versetzt und auf 20 ml eingedampft. Die Lösung wird in einen Meßkolben übergeführt, mit 1 ml Salzsäure (1 + 1) versetzt und auf 100 ml aufgefüllt. Zu 50 ml setzt man 0,6 g $BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$, schüttelt 1 min und mißt 3 min nach der $BaCl_2$-Zugabe die Absorption bei 410 mμ gegen eine Reagentienblindprobe. Der Schwefelgehalt wird einer Eichkurve entnommen, zu deren Aufstellung Schwefelsäure und Natriumsulfat als Standards geeignet sind. Beleganalysen unter Verwendung von *4-Thioheptan* und *elementarem Schwefel* zeigen die Brauchbarkeit des Verfahrens. Die ausführliche Beschreibung der Verbrennungsapparatur ist dem Original zu entnehmen.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1513—1515 (1957). Amer. Oil Co., Texas City (USA). H. ZIMMER

Über die quantitative und qualitative Bestimmung von Imprägniersalzen im Holz berichten A. SIMON und H. RABOWSKY[1]. Zum *Nachweis von Chrom(III) neben Chromat* dient die Farbreaktion mit Eriochromcyanin R[2]. Man bestreicht die Holzprobe reichlich mit essigsaurer Bleiacetatlösung (dabei werden Chromat- und Fluoridionen, die den Nachweis sonst stören würden, als die entsprechenden Bleiverbindungen fixiert), wartet, bis die Lösung in das Holz eingezogen ist, trägt dann eine 1%ige Eriochromcyanin R-Lösung auf und erwärmt 10 min auf 100° C im Trockenschrank. 3-wertiges Chrom wird durch eine Blauviolettfärbung angezeigt. — Zum *Arsennachweis* eignet sich eine salzsaure Lösung von H_3PO_2, die durch Eintragen von einem Teil festem NaH_2PO_2 in zwei Teile konz. Salzsäure erhalten wird. Man bestreicht die Holzprobe mit der stark sauren Reagenslösung und erwärmt 10 min auf 100° C (Trockenschrank). Bei Gegenwart von Arsenit bzw. Arsenat zeichnet sich die imprägnierte Zone schwarzbraun ab. Quecksilber- und andere Edelmetallsalze stören den Nachweis. — *Holzaufschluß zur quantitativen Bestimmung von Fluor, Chrom und Arsen in der gleichen Holzprobe.* Das Holz wird zerkleinert und mit 10 Teilen festem Ätznatron und wenig Wasser in einem Nickeltiegel angerührt. Man erhitzt mit kleiner Flamme, bis sämtliches Wasser wieder verdunstet ist, erhitzt dann stärker, bis auch die Cellulose ihr Wasser verloren hat (das Holz also verkohlt ist), läßt abkühlen, gibt zur Schmelze 10 g Natriumperoxyd und erwärmt langsam, bis wieder alles geschmolzen ist. Danach wird 10 min mit voller Flamme erhitzt. Die abgekühlte Schmelze wird in Wasser gelöst und die Lösung im Meßkolben zur Marke aufgefüllt. Die anschließende Bestimmung von Chrom, Arsen und Fluor wird in aliquoten Anteilen nach einer der üblichen Methoden durchgeführt.

[1] Chem. Techn. **9**, 600—601 (1957). Techn. Hochschule Dresden. — [2] EEGRIWE, E.: diese Z. **76**, 440 (1929); vgl. auch RICHTER, K.: diese Z. **126**, 449 (1943). K. MACHNER

Mit der Infrarotspektrophotometrie von Mischpolymerisaten aus Styrol und Acenaphthylen befassen sich K. Ueberreiter und W. Krull[1]. Zur Untersuchung werden aus dem Material entweder Filme von 0,02—0,05 mm Dicke hergestellt durch Eintrocknenlassen von Benzollösungen auf Quecksilber, wobei aber mit steigendem Acenaphthylengehalt die Filme spröder und schließlich unbrauchbar werden. Oder man bedient sich der Kaliumbromidscheibentechnik, indem man die wegen ihrer Elastizität nicht mahlbare Substanz aus Lösung feinflockig ausfällt, zu 2—6 mg/g mit Kaliumbromid mischt und 10 min unter 22 $t \cdot cm^{-2}$ Druck zu Tabletten von 2 cm Durchmesser und 0,8—1,2 mm Dicke preßt. Gemessen werden die ausschließlich von der Styrolkomponente herrührende Absorptionsbande bei 6,87 μ und die allein von der Acenaphthylenkomponente verursachte Bande bei 12,22 μ. Bei der Untersuchung von Mischpolymerisaten bekannter Zusammensetzung zeigt es sich, daß wohl die dem Styrol zukommende Absorption dem Styrolanteil proportional ist, daß jedoch die Acenaphthylenbande mit wachsendem Styrolgehalt schwächer wird und sich nach längeren Wellen verschiebt. Zur Bestimmung des Mischungsverhältnisses eignet sich daher nur die Styrolabsorption. Hingegen ermöglicht die Acenaphthylenbande Aussagen über die Anordnung der Kettenglieder, da Schwächung und Verschiebung nur dann und in dem Maße auftreten, wie Acenaphthylenbausteine unmittelbar auf einer oder auf beiden Seiten mit Styrolgruppen verbunden sind.

[1] Angew. Chem. **69**, 557—561 (1957). Max-Planck-Ges., Berlin-Dahlem.
F. Neumann

Die Calciumbestimmung in Cellulose führt L. H. Phifer[1] mit einem Beckman DU- und einem DK-Spektralphotometer mit Flammenzusatzgerät durch. Zur Analyse werden die luftgetrockneten Proben nach einer vorhergehenden Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes naß verascht. Dazu werden 10 g der Probe mit 40 ml 72%iger Schwefelsäure solange auf einer Kochplatte erhitzt, bis der schwarze Rückstand fest, körnig und ohne Flüssigkeit ist. Die Aufheizung wird dann unterbrochen und tropfenweise 30%iges Wasserstoffperoxyd solange zugegeben, bis keine Reaktion mehr stattfindet. Anschließend wird bis auf 8 ml eingedampft, wobei gelegentlich Wasserstoffperoxyd zugegeben wird, um die gelbe oder braune Färbung zu beseitigen, und auf 100 ml aufgefüllt. Die Calciumintensität dieser Lösung wird bei 422,7 mμ gemessen, wobei sowohl eine Wasserstoff- als auch eine Acetylenflamme zur Anregung benutzt werden kann. Störende Einflüsse von Na, Mg, Cu und SiO_2 können gegebenenfalls durch Verdünnen beseitigt werden. Der Einfluß der Sulfationen bewirkt ein Abfallen der Calciumintensität. Für Konzentrationen oberhalb 8 g H_2SO_4/100 ml bleibt der Einfluß jedoch nahezu konstant.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1528—1531 (1957). American Viscose Corp., Marcus Hook, Pa. (USA).
F. Rosendahl

Cellulosederivate (Äther oder Ester) in Anstrichstoffen bestimmt M. H. Swann[1] colorimetrisch mit Anthron. — *Arbeitsweise.* Man löst eine kleine Probe in Aceton (bei unvollständiger Auflösung unter Zusatz von Dioxan), dampft 1—5 ml mit höchstens 0,5 mg nichtflüchtiger Substanz in einem großen Reagensglas bei 105° C trocken, löst den Rückstand in 10 ml 3:1 verdünnter Schwefelsäure, fügt 0,5 ml einer 0,5%igen absolut äthanolischen Anthronlösung hinzu, verschließt und erwärmt unter gelegentlichem Schütteln 20 min in einem Wasserbad von 90° C. Daneben setzt man eine Blindprobe mit denselben Reagentien, aber ohne Substanz an. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur mißt man die Absorption bei 625 mμ. Zur Aufstellung einer Eichkurve kann man von irgendeinem Cellulosederivat oder auch von reiner Cellulose (z. B. Filtrierpapier) ausgehen (die letzte unmittelbar in

3:1 verd. Schwefelsäure gelöst). Die etwa 12 Std haltbare Anthronlösung bereitet man durch Erwärmen auf ungefähr 70° C in einem Wasserbad. — Nitrocellulose ist mit Anthron nicht bestimmbar und stört sogar die Analyse anderer Cellulosederivate. Sonstige Lackbestandteile sind jedoch ohne Einfluß. — Da die Anthronreaktion nur auf den Cellulosebestandteil anspricht, muß man zur genauen Berechnung die Natur der jeweils vorliegenden Cellulosederivate und ihren Substitutionsgrad kennen.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1505—1506 (1957). Aberdeen Proving Ground, Md. (USA).
F. Neumann

Nitrocellulose in Lacken läßt sich nach M. H. Swann[1] durch die aus Nitroverbindungen mit Alkali in Gegenwart von Aceton hervorgerufene Gelbfärbung colorimetrisch bestimmen. Hierzu löst man 2 ml Lack-Vehikel in Aceton, füllt auf 25 ml auf, pipettiert ein höchstens 40 mg Nitrocellulose enthaltendes Volumen in einen Erlenmeyer-Schliffkolben (125 ml), verdünnt mit Aceton auf 10 ml, fügt 10 ml 10%ige wäßrige Kalilauge zu und kocht 1 Std unter Rückfluß im siedenden Wasserbad. Nach raschem Abkühlen spült man mit einem Gemisch von Aceton-Wasser (2:1) in einen 50 ml-Meßkolben über, füllt mit demselben Gemisch bis zur Marke auf und mißt die Absorption bei 425 mμ. Eine mit reiner Nitrocellulose hergestellte Eichkurve verläuft zwischen 0 und 40 mg geradlinig. — Die Methode ist wenig störanfällig. Freie Aldehyde, welche ebenfalls mit Alkali gelb werden, kann man vorher bei 105° C vertreiben. Auch manche Kolophoniumprodukte und Phenol-Aldehyd-Kondensate ergeben unter den Versuchsbedingungen Gelbfärbung; auf ihre Abwesenheit muß daher zuvor geprüft werden. Sind Pigmente vorhanden, welche sich durch Zentrifugieren nicht entfernen lassen, so muß man nebenher einen Blindversuch ohne Alkali mitlaufen lassen. Eine Trübung, die durch unverseifbare Harze verursacht werden kann, entfernt man durch Filtration vor dem Colorimetrieren.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1504—1505 (1957). Aberdeen Proving Ground, Md. (USA).
F. Neumann

Melamin-Formaldehydharze in Lacken kann man nach M. H. Swann und G. G. Esposito[1] auf Grund der Schwerlöslichkeit ihrer Säurehydrolysenprodukte in Dioxan gewichtsanalytisch bestimmen. Zur *Durchführung* löst man eine 0,3—0,5 g nichtflüchtiges Material enthaltende Probe oder bei modifizierten Alkydharzen eine 0,125—0,3 g stickstoffhaltigem Harz entsprechende Einwaage in 50 ml Dioxan, fügt 1,5 ml 6 n Salzsäure hinzu, läßt 30 min bei Raumtemperatur und 2 Std in einem Wasserbad von 60° C stehen (250 ml-Erlenmeyer-Kolben mit eingeschliffenem Luftkühlrohr), kühlt auf Raumtemperatur ab, saugt die Fällung unter Nachwaschen mit 75—100 ml Dioxan auf einem Glasfrittentiegel ab, saugt 5 min Luft hindurch und trocknet im Vakuum bei 50° C zu konstantem Gewicht. Der empirische Umrechnungsfaktor auf Melamin beträgt 0,540, auf Melamin-Formaldehydharz 1,610. Harnstoff-Formaldehydharze ergeben ebenfalls dioxanunlösliche Hydrolysenprodukte und werden, falls Mischungen vorliegen, miterfaßt. Ihren Anteil kann man aber im Originalharz auf andere Weise bestimmen, z. B. durch alkalische Verseifung zu Ammoniak bei höherer Temperatur nach M. H. Swann und G. G. Esposito[2] und in der folgenden Berechnungsformel berücksichtigen: % Melamin = $(a - 0{,}0161\ bc) \cdot 0{,}54 \cdot 100/b$. ($a$ = Gewicht der Fällung; b = Harzeinwaage; c = %-Gehalt an Harnstoff). — Sind Polyamid- oder Triazinharze anwesend, so ist die Methode nicht anwendbar.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1361—1362 (1957). Aberdeen Proving Ground, Md. (USA). — [2] Analyt. Chemistry **28**, 1984 (1956); vgl. diese Z. **158**, 395 (1957).
F. Neumann

Bestimmung von Methylalkohol und Methylacetat in Vinylacetat mittels IR-Spektroskopie. Nach Y. Nishino und T. Kominami[1] können 0,05—2% bzw. 0,2 bis 6% der Verbindungen aus den IR-Spektren quantitativ bestimmt werden. Vinylessigester hat bis etwa 5 μ nur eine sehr geringe Absorption, wodurch die Bestimmung bei 2,78 μ (Methanol) und 3,37 μ (Methylacetat) ermöglicht wird. Die Eichkurven sind linear. Gemessen wird bei beiden Wellenlängen, und der Gehalt der einzelnen Komponenten nach der bekannten Methode der Mehrkomponentenbestimmung berechnet. Für die Methanolbestimmung gilt die Gleichung $C_M = (D_{2,78} - 0{,}030)/19{,}05$, für die Methylesterbestimmung die Gleichung $C_E = (D_{3,37} - 0{,}37 - 10{,}64 \cdot C_M)/3{,}49$. Die erhaltenen Werte aus synthetischen Mischungen sind in einer Tabelle angegeben; die Genauigkeit beträgt für Methanol für den oben angegebenen Bestimmungsbereich $\pm$ 0,03% und für den Ester $\pm$ 0,2% absolut. Die Arbeit enthält die Absorptionsspektren der einzelnen Verbindungen von 2—13 μ und die Eichkurven. Die Schichtdicke betrug 0,108 mm.

[1] Jap. Analyst **6**, 507—510 (1957) [Japanisch] (Nach engl. Zus.fass. ref.). Kurashiki Rayon Co., Ltd., Toyama Plant (Japan). H. Specker

Die Analyse von Siccativen läßt sich nach H. P. Kaufmann und M. Bernard[1] schnell und in guter Übereinstimmung mit gravimetrischen Messungen auch polarographisch durchführen. Am besten wird in einer Mischung aus 5 ml Wasser, 5 ml Glykol, 80 ml n-Propanol, 10 ml Heptan und 0,1 Mol (= 960 mg) Kaliumacetat als Grundlösung gearbeitet, zu der je 20 ml bis zu 5 ml 0,5—1%ige Lösung von Pb-, Zn-, Co-, Fe- oder Mn-Naphthenat (oder das Octoat oder Linoleat) in Heptan zugefügt werden. In den mit Stickstoff von Sauerstoff befreiten Lösungen zeigen die Naphthenate mit der Konzentration linear wachsende Stufenhöhen bei —0,64, —1,39, —1,41, —1,66 und —1,8 V in der oben angegebenen Reihenfolge und gegen die Bodenanode gemessen. Werden die Mengen und Aufnahmebedingungen so bemessen, daß 6—30 mm große Stufen resultieren, dann sind die Bestimmungen mit Eichkurven auf $\pm$4% genau ausführbar. Auch die quantitative Bestimmung der Naphthenate von Pb und Co, Mn und Pb, Fe und Mn, Fe und Pb oder Co, Pb und Mn nebeneinander ist nach dieser Methode möglich. Dabei wird ausgenutzt, daß das Halbstufenpotential für Blei durch Alkalizusatz (auch während der Aufnahme der Polarogramme) nach —0,91 V verschoben wird und eine zusätzliche Eisenstufe bei —1,16 V auftritt. — *Zur Bestimmung von Pb, Co und Mn in Leinölfirnis* werden 10 g mit 3 g Ätzkali, 3 g Wasser und 20 ml n-Propanol 2 Std lang heiß verseift, dann mit n-Propanol auf 50 ml aufgefüllt. Schließlich werden 1—5 ml dieser Lösung der Grundlösung (20 ml) zugesetzt, die ammoniakalisch eingestellt sein muß. Ohne die Verseifung ist das Polarogramm stark durch Maxima gestört.

[1] Fette u. Seifen **59**, 843—845 (1957). Dtsch. Inst. Fettforsch., Münster/Westf. K. Cruse

Bestimmung von γ-Hexachlorcyclohexan (γ-HCH) im technischen Isomerengemisch. I. Hornstein[1] berichtet über die Ergebnisse, die 5 verschiedene Laboratorien eines Arbeitsausschusses mit der Isotopenverdünnungsmethode von I. T. Craig, P. F. Tryon und W. G. Brown[2] erzielt haben. Es werden nochmals genaue Arbeitsvorschriften für die Herstellung von ^{36}Cl-markiertem HCH, für die Isolierung des γ-Isomeren und für die Aktivitätsbestimmung in einem Zählrohr mit Flüssigkeitsmantel gegeben. Die Einzelergebnisse der Versuchsansteller werden für Präparate mit 13, 15 und 35% γ-Isomerengehalt mitgeteilt, ebenso die für die verschiedenen Laboratorien verschieden großen mittleren Fehler. Innerhalb eines

Laboratoriums ergab sich als Fehler ± 2,6%, für die Gesamtheit der Versuche (außer dem 33%igen Konzentrat) betrugen die Fehler ± 4,2%.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **40**, 737—745 (1957). U.S. Dptm. Agric., Beltsville, Md. (USA). — [2] Analyt. Chemistry **25**, 1661 (1953); vgl. diese Z. **146**, 391 (1953).
W. Fischer

H. Fürst und R. Gluch[1] berichten *über die IR-spektrophotometrische Bestimmung von γ-Hexachlorcyclohexan im Isomerengemisch sowie von α-HCH in γ-HCH.* Die IR-Absorptionsspektren von Modellgemischen mit einem Gammagehalt von 8,5, 14, 16 und 20% sind abgebildet. Aus den Spektren der reinen Isomeren ergeben sich als geeignete Schlüsselbanden 667, 687, 847 und 909 cm^{-1}. Im LiF-Bereich werden keine auswertbaren Banden gefunden. Für die genannten Banden werden Eichkurven aufgestellt, mit denen man den Gammagehalt unbekannter Gemische innerhalb der angegebenen Grenzen schnell und ohne großen experimentellen Aufwand bestimmen kann. Der Einfluß technischer Verunreinigungen, die im Roh-HCH vorkommen, in den Modellgemischen aber zunächst nicht vorhanden sind, liegt innerhalb der Gesamtfehlergrenzen der Methode (± 0,5% abs.). — Für die Bestimmung von wenig α-Isomer neben viel γ-Isomer wird ein Verfahren entwickelt, bei dem im Vergleichsstrahl gleichzeitig der Einfluß des Lösungsmittels und der γ-Verbindung kompensiert werden. So ist es möglich, noch 0,5% Alpha neben 99,5% Gamma in Lindan zu bestimmen. Die Schlüsselbanden für Alpha liegen bei 764, 794, 926 und 1312 cm $^{-1}$. — Bei einem kritischen Vergleich der bekannten Methoden für die Analyse von HCH-Gemischen geben die Autoren dem IR-Verfahren den Vorrang. Es werden hierbei nur 200 mg Substanz und 25 min Zeit je Bestimmung benötigt. Lediglich die polarographische Methode kommt, bei relativ einfacher Apparatur, mit gleich geringem Zeitaufwand aus. Technische Verunreinigungen können bei dieser Methode jedoch Fehler bis zu 6% verursachen.

[1] Chem. Techn. **9**, 538—540, 547 (1957). Techn. Hochschule Dresden.
W. Fischer

Über die Bestimmung von Allethrin auf Grund der quantitativen Bildung von Chrysanthemummonocarbonsäure bei der Umsetzung mit Äthylendiamin und Titration der Säure mit Natriummethylat in Pyridin[1] berichtet D. Kelsey[2]. Die Arbeitsvorschriften werden nochmals zusammengefaßt gegeben. Als Reaktionstemperatur wird endgültig 25° ± 2° C festgesetzt. Die Ergebnisse, die von 5 Laboratorien bei 5 verschiedenen Reaktionszeiten erzielt wurden, sind mitgeteilt. 2 Std sind bei der angegebenen Reaktionstemperatur ausreichend für alle Arten von Allethrinproben.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **39**, 379 (1956). — [2] J. Assoc. off. agric. Chemists **40**, 732—737 (1957). U. S. Dep. Agric., Washington (USA). W. Fischer

Über eine Analyse von Elfenbein berichten F. G. Fischer und H. Bohn[1]. Die anorganischen Anteile des Elfenbeins wurden nach folgendem Schema bestimmt: In der lufttrockenen Probe wurde komplexometrisch *Calcium* und *Magnesium* sowie *Phosphat* bestimmt. Vor der Titration der Erdalkalien wurden die Phosphationen mit einem schwach basischen Ionenaustauscher entfernt, während bei der Fällung des Phosphates als Magnesiumammoniumsalz die störenden Metallionen durch ÄDTA maskiert wurden. Vorhandenes *Carbonat* wurde durch gasvolumetrische Bestimmung des bei der Zersetzung des Elfenbeinpulvers mit Salzsäure entstandenen CO_2 erfaßt. Die *Aminosäuren des Elfenbeinproteins* wurden papierchromatographisch nach der Methode von F. G. Fischer und H. Dörfel[2] bestimmt. Da sich *Cystin* und *Oxylysin* im Phenol-(p_H 1)-Chromatogramm nicht

trennen lassen, wird Cystin durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in Cystein übergeführt und mit Phenol (p_H 12) als Verteilungsmedium chromatographiert. Die Oxydation wird durch Auftragen von 10 μl 30%igem Wasserstoffperoxyd auf die Startlinie ausgeführt. Oxylysin wird mit Phenol (p_H 6,2) von allen anderen Aminosäuren abgetrennt und bestimmt. Die auf chromatographischem Wege erhaltenen Stickstoffmengen stehen in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Verbrennungsanalyse. Die Ergebnisse der Untersuchungen sowie ein Vergleich mit dem Dentinprotein der menschlichen Zähne sind dem Original zu entnehmen.

[1] Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **302**, 283—285 (1955). Univ. Würzburg. — [2] Biochem. Z. **324**, 544 (1953). H. Zimmer

Über die Reproduzierbarkeit der Untersuchungen von Tabakrauch diskutieren M. Staub und H. Furrer[1]. Sie vertreten den Standpunkt, daß nur eine vollautomatische Rauchapparatur geeignet ist, konstante Verhältnisse zu schaffen. Darüber hinaus müssen aber noch folgende Bedingungen eingehalten werden: Das Druckgefälle muß dem vom Raucher in der Mundhöhle ausgeübten Sog gleichen. Das Zugvolumen, die Zugdauer und das Zugintervall müssen ebenfalls völlig den Verhältnissen beim natürlichen Rauchen entsprechen. Schließlich darf sich auch die Länge des nicht verrauchten Stummels nicht von der unterscheiden, die normalerweise beim Rauchen entsteht. Verff. besprechen an Hand umfangreichen Zahlenmaterials die genannten Bedingungen und die Bestimmung der Filterwirksamkeit und empfehlen die von ihnen ausgearbeitete Apparatur[2].

[1] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **48**, 94—116 (1957). — [2] Staub, M., u. H. Furrer: Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **45**, 473 (1954); vgl. auch diese Z. **141**, 398 (1954); **146**, 390 (1955). K. Söllner

---

3. Analysenmethoden auf dem Gebiete der Pharmazie

Die Perchlorsäuretitration als Arzneibuchmethode empfehlen I. Bayer und E. Posgay[1] zur maßanalytischen Bestimmung von *Pethidin* (Methylphenylpiperidincarbonsäureäthylester), *Methadon* (Dimethylamino-diphenylheptanon), *Neostigmin* [Dimethylcarbaminsäureester des Trimethyl-(3-hydroxyphenyl)-ammoniumbromids], *Tolazolin* (Benzylimidazolin) und *Methimazol* (Methylmercaptoimidazol). Die Titration wird in wasserfreier, eisessigsaurer Lösung durchgeführt. Indicator ist eine 0,1%ige Lösung von Gentianaviolett in wasserfreier Essigsäure. — *Ausführung.* Eine 5—10 ml 0,1 n Maßlösung entsprechende Menge der zu untersuchenden Probe wird in 2—5 ml Essigsäure gelöst bzw. suspendiert, mit 10 ml 3%iger Quecksilber(II)-acetatlösung (man löst 3 g des Reagenses bei Zimmertemperatur unter Schütteln in 100 ml Essigsäure und neutralisiert die Lösung gegen Gentianaviolett mit 0,1 n Perchlorsäure) und 2—3 Tropfen der Indicatorlösung versetzt und mit 0,1 n $HClO_4$-Lösung bis zum Farbumschlag des Indicators titriert. [Pethidin, Methadon, Neostigmin und Tolazolin werden in Form ihrer Haloidsalze angewandt. Durch die Zugabe von Quecksilber(II)-acetat entstehen schwer dissoziierende Quecksilber(II)-halogenide und die Base kann ohne Isolierung direkt titriert werden[2].] Von *Tolazolintabletten*, die noch Stearinsäure, Talk, Stärke und Milchzucker enthalten, suspendiert man etwa 0,20 g der pulverisierten Tablettenmasse in 3 ml wasserfreier Essigsäure, gibt 2 ml 3%ige Quecksilber(II)-acetatlösung und 4—5 Tropfen der Indicatorlösung zu und titriert mit 0,02 n Perchlorsäure bis zum Farbwechsel nach Grün. Aus *Tolazolinlösungen* wird die Base mit Chloroform ausgeschüttelt. Dazu wird 1 ml der Lösung, entsprechend etwa 0,10 g

des wirksamen Stoffes, mit einigen Tropfen 2 n Natronlauge alkalisiert, mit 70 ml Chloroform versetzt und kräftig geschüttelt. Anschließend gibt man 5 g fein gepulvertes wasserfreies Natriumsulfat zu, schüttelt erneut, filtriert, wäscht den Kolben und das Filter 3mal mit je 10 ml Chloroform, dampft das Filtrat auf etwa 20 ml ein, läßt abkühlen, gibt einige Tropfen Indicatorlösung zu und titriert mit 0,1 n Perchlorsäure bis zum Farbumschlag des Indicators. — Zur Bestimmung von *Methimazol* werden 0,05—0,07 g der Probe in 25 ml 3%iger Quecksilber(II)-acetatlösung gelöst. Man gibt 5 ml Essigsäureanhydrid und 3—5 Tropfen Indicatorlösung zu und titriert mit 0,1 n Perchlorsäure bis zum Farbwechsel nach Grün. [Methimazol verbraucht in eisessigsaurer Lösung keine Perchlorsäure. Durch Zugabe von Quecksilber(II)-acetat kann jedoch die störende Wirkung der Sulfhydrylgruppe im Methimazolmolekül ausgeschaltet werden.] Die erhaltenen Werte zeigen gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Vergleichsanalysen.

[1] Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **96**, 561—567 (1957). Lab. ungar. Pharmakopöe-Kommission, Budapest (Ungarn). — [2] Pifer, C. W., und E. G. Wollish: Analyt. Chemistry **24**, 300 (1952); vgl. diese Z. **138**, 55 (1953).

K. Machner

Die Bestimmung von Quecksilber in organischen Verbindungen, speziell *pharmazeutischen Präparaten*, beschreibt F. Lupant-André[1]. Die Verbindung wird mit Kaliumcyanid zu Quecksilbercyanid umgesetzt, daraus wird mit Thiosulfat das Cyanid wieder frei gemacht ($Hg[CN]_2 + 2\,S_2O_3^{2-} = [Hg(S_2O_3)_2]^{2-} + 2\,CN^-$) und dieses dann acidimetrisch ermittelt. — Analysiert wurden: *Quecksilberacetat, Phenylquecksilberacetat* und *-borat, Quecksilbersalicylat, Salyrgan (Natrium-hydroxy-quecksilber-3-methoxypropyl-2-amidosalicylacetat), Chlormerodrin (3-Quecksilberchlorid-2-methoxypropylharnstoff), Mercuhydrin (Natriummethoxy-hydroxy-quecksilberpropyl-succinylharnstoff)* und *Merthiolat (Natriumäthyl-quecksilberthiosalicylat)*. — Komplex gebundenes Quecksilber kann nach dieser Methode nicht erfaßt werden. Quecksilber in halbkomplexer Bindung nimmt nur mit einer Wertigkeit an der Reaktion teil; der gefundene Wert muß daher mit 2 multipliziert werden. — *Ausführung.* 50 oder 100 ml der Probelösung versetzt man mit so viel Kaliumcyanidlösung (2 g-% ml) bis der p_H-Wert 10—11 beträgt, neutralisiert unter Verwendung eines p_H-Meters mit 2 n Schwefelsäure bis p_H 7, stellt mit 0,1 n Schwefelsäure p_H 5,7—5,6 ein und schließlich mit 0,01 n Schwefelsäure genau p_H 5,5. Dann gibt man 5 ml Thiosulfatlösung (20 g-% ml) hinzu und titriert wieder auf p_H 5,5.

[1] J. Pharmac. Belgique, N. S. **12**, 423—430 (1957). Univ. Brüssel (Belgien).

G. Denk

Zur Analytik der Barbiturate (Bt) und analog wirkender Arzneistoffe, insbesondere deren Nachweis und Bestimmung in pharmazeutischen Präparaten geben C. Stainier, Ch. Lapière und S. de Tiège-Robinet[1] eine Übersicht über 53 einschlägige Arbeiten. Besprochen werden die Farb- und Fällungsreaktionen der Bt, wobei auch analog reagierende andere Stoffgruppen, wie die Sulfonamide angeführt werden, ihre papierchromatographischen Eigenschaften und die zu ihrem Nachweis verwendbaren Sprühreagentien, photometrische und potentiometrische Bestimmungsmethoden sowie Verfahren zu ihrer Titration in wasserfreien Medien und die potentielle, argentometrische und mercurimetrische Titration. Schließlich behandeln Verff. die colorimetrischen und spektrophotometrischen Bestimmungsmethoden sowie die Verfahren zur Abtrennung der Bt von anderen Arzneistoffen und ihre Isolierung aus pharmazeutischen Zubereitungen[2].

[1] J. Pharmac. Belgique, N. S. **12**, 312—349 (1957). Univ. Lüttich (Belgien). — [2] Siehe auch C. Stainier, Ch. Lapière und S. de Tiège-Robinet: Ann. pharmac. franç. **14**, 384, 476 (1956); vgl. diese Z. **158**, 76 (1957). K. Söllner

Colorimetrische Verfahren zur Bestimmung von Procain, Lidocain und Adrenalin haben A. Riva und E. Gatti[1] ausgearbeitet. — *Ausführung. Procain* (I). Man versetzt 5 ml der Analysenlösung, die 0,005—0,04 mg I-hydrochlorid enthalten soll, mit 4 ml 15%iger Trichloressigsäurelösung (TCS), kühlt auf 5° C und versetzt die Mischung mit 1 ml 0,1%iger Natriumnitritlösung. Nach 3 min fügt man 1 ml 0,5%ige Ammoniumsulfamatlösung und nach weiteren 3 min 1 ml frisch bereitete 0,1%ige α-Naphthyl-äthylendiamin-dihydrochloridlösung zu. Dann verdünnt man die Reaktionslösung mit Wasser auf 15 ml und ermittelt nach 20—30 min die Intensität der inzwischen entstandenen Violettfärbung in einem Lumetron-Colorimeter unter Vorschaltung des Grünfilters M 550 gegen Wasser als Blindwert. — *1 neben p-Aminobenzoesäure (PAB).* Man behandelt 5 ml der noch 0,005–0,05 mg PAB enthaltenden Lösung wie bei I, schüttelt jedoch, wenn nach 20—30 min langem Stehen die Entwicklung des violetten Farbstoffes beendet ist, kräftig mit 8 ml Äther durch, fügt 3 ml 35%ige Natronlauge zu, schüttelt wieder durch und trennt beide Schichten. Die Extinktion der in die Ätherphase übergegangenen Violettfärbung von I bestimmt man mit Grünfilter M 515, die wäßrige Phase ist bei Anwesenheit von PAB rosa gefärbt und kann gegen gleich behandelte PAB-Standardlösungen verglichen werden. — *Lidocain* (II). Man säuert 10 ml einer 10—30 mg II enthaltenden Lösung mit 0,5—1 ml 1 n Salzsäure an, fügt 8 ml frisch bereitete und filtrierte kaltgesättigte Reineckesalzlösung zu, mischt und läßt 2 Std bei Raumtemperatur stehen. Die hierbei entstandene violette Fällung filtriert man quantitativ durch einen Jenaer Sintertiegel G 4, wäscht sie mit 5 ml Wasser aus, löst den Filterrückstand in 5 ml Aceton und spült mit Aceton bis zum Volumen von 15 ml nach und mißt mit Grünfilter M 515 gegen Aceton als Leerwert. — *Adrenalin* (III). 0,5—5 ml 0,01%ige III-Lösung füllt man mit Wasser auf 5 ml auf, versetzt mit je 1 ml 1 n Kaliumjodidlösung und 10%iger Essigsäure, erhitzt die Mischung 1 min lang im siedenden Wasserbad, verdünnt mit 10 ml Wasser, dann mit 25 ml Äthanol, füllt zuletzt mit Wasser auf 70 ml auf und bestimmt die Extinktion mit Grünfilter M 515 gegen Wasser. Vergleiche mit dem jodometrischen Verfahren haben ergeben, daß in reinen Adrenalinlösungen gute Ergebnisse erzielt werden, in Gemischen treten aber Schwierigkeiten auf.

[1] Pharmac. Acta Helvetiae **32**, 97—108 (1957). K. Söllner

Zur maßanalytischen Bestimmung von Chloramphenicol empfehlen W. Awe und H. Stohlmann[1] die Titration mit Kaliumbromat- oder Titan(III)-chloridlösung. Da Chloramphenicol als Nitroverbindung kein Brom aufnimmt, kann die bromatometrische Bestimmung erst nach Reduktion der Nitrogruppe durchgeführt werden. — *Arbeitsweise.* A. Man löst etwa 0,2 g Chloramphenicol in einem 100 ml-Meßkolben unter Erwärmen in 80 ml Wasser und füllt nach dem Abkühlen mit Wasser zur Marke auf. 20 ml der erhaltenen Lösung werden zur Reduktion der Nitrogruppe mit 5 ml 25%iger Salzsäure und etwas Zinkgranulat versetzt, im kochenden Wasserbad erhitzt, und nach 15—20 min Reaktionsdauer mit weiteren 5 ml 25%iger Salzsäure versetzt, die man noch etwa 25—30 min heiß einwirken läßt. Anschließend filtriert man in einen Kolben mit eingeschliffenem Glasstopfen, wäscht das Filter mit 20 ml Wasser und neutralisiert das Filtrat mit Natronlauge, bis ein weißer Niederschlag (Zinkhydroxyd) auszuflocken beginnt. Der Niederschlag wird durch tropfenweise Zugabe von Salzsäure wieder gelöst. Man versetzt dann nacheinander mit 1 ml 25%iger Salzsäure, 10 ml 0,1 n $KBrO_3$-Lösung und 1 g Kaliumbromid, verschließt den Kolben, läßt das Reaktionsgemisch unter häufigem Umschwenken 2 min stehen (die Reaktionsdauer ist entsprechend zu verlängern, wenn nach 60 sec noch keine Gelbfärbung zu beobachten ist), gibt dann 0,5 g Kaliumjodid zu und titriert nach 3 min mit 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung unter Verwendung

von Stärke als Indicator (1 ml 0,1 n $KBrO_3$-Lösung entspricht 8,078 mg Chloramphenicol). — B. Man löst etwa 0,15 g Chloramphenicol unter Erwärmen in 80 ml Wasser und füllt im 100 ml-Meßkolben zur Marke auf. 20 ml dieser Lösung werden in einem 100 ml-Erlenmeyerkolben mit 10 ml 0,1 n $TiCl_3$-Lösung und 20 ml 25%iger Salzsäure versetzt. Anschließend gibt man portionsweise etwa 2 g Natriumhydrogencarbonat zu, verschließt den Kolben (der Stopfen ist mit einem Bunsenventil versehen), erhitzt zum Sieden, kocht 5 min, kühlt ab und titriert die überschüssige $TiCl_3$-Lösung mit 0,1 n Eisen(III)-ammoniumsulfatlösung unter Verwendung von Kaliumrhodanid als Indicator. Die Eisen(III)-maßlösung wird jodometrisch eingestellt[2] (1 ml 0,1 n $TiCl_3$-Lösung entspricht 5,386 mg Chloramphenicol). — Nach den mitgeteilten Analysenzahlen werden nach beiden Verfahren etwa gleich gute Ergebnisse erzielt.

[1] Arzneimittel-Forsch. **7**, 495—497 (1957) T. H. Braunschweig. — [2] Poethke, W.: Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **83**, 193 (1942); vgl. auch Medikus-Poethke, Maßanalyse, 14. Aufl., S. 196, Dresden 1952. K. Machner

Zur Mikrobestimmung von Dulcin (p-Äthoxyphenylharnstoff) haben M. Akagi und S. Tejima[1] die von A. Jorissen[2] angegebene Farbreaktion modifiziert, indem sie zu dem Reaktionsgemisch etwas Eisessig hinzufügen. Es wird dann eine violette Farbsalzlösung mit dem Absorptionsmaximum bei 550 mμ erhalten. Im Bereich von 30—360 μg Dulcin/ml Lösung folgen die Absorptionskurven dem Beerschen Gesetz.

[1] J. pharmac. Soc. Japan **77**, 1043—1044 (1957) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Univ. Hokkaido (Japan). — [2] J. Pharmac. Liége **3**, Nr. 2; vgl. diese Z. **35**, 628 (1896). K. Machner

Über Methoden zur papierchromatographischen und ionophoretischen Trennung der Sulfonamide (SA) *Sulfanilamid* (I), *N-3,4-Dimethylbenzoyl-p-aminobenzolsulfonamid* (II), *Sulfaguanidin* (III), *Sulfapyridin* (IV), *Sulfadimerazin* (V), *Sulfathiazol* (VI), *Sulfamethizol* (VII) und *Noprylsulfamid* (VIII) berichten M. Cormier, P. Jouan und G. Dancoisne[1]. — *Papierchromatographie (p-chr).* Man bringt die zu 1% in 10%iger Salzsäure gelösten Sulfonamide (SA) auf den Startpunkt (Whatman-Papier Nr. 1) und führt die p-chr Entwicklung bei 18—20° C absteigend mit n-Butanol-Ammoniak-Wasser (250:72:178) (A) oder aufsteigend mit tert. Amylalkohol-Ammoniak-Wasser (100:20:80) (B), durch. — *Papierionophorese (i-p).* Man benutzt mit 0,02 m Ammoniumcarbonatlösung (C) oder mit 0,012 m Natronlauge (D) getränktes Papier und elektrolysiert bei C 4 Std, bei D 1 Std lang bei 700 V und 7 Milliamp. Zur Sichtbarmachung der SA dienen entweder ein modifiziertes *Ehrlich-Reagens* (0,500 g p-Dimethylaminobenzaldehyd + 2 ml 2 n Salzsäure + Wasser auf 250 ml), das noch 5 μg der genannten Substanzen in Form gelber Flecken erkennen läßt, oder ein *Diazoreagens* (1. 0,20%ige Lösung von Natriumnitrit in 10%iger Trichloressigsäurelösung. 2. 0,50%ige Lösung von β-Naphthol in 1,6 ml Natronlauge enthaltendem Wasser); nach dem Besprühen der p-chr oder i-p mit 1 trocknet man und behandelt anschließend mit 2, wobei die SA als rote Flecken auf weißem Grund erscheinen (Empfindlichkeit ebenfalls 5 μg). Unter den genannten Bedingungen zeigen die SA folgende R_f-Werte bzw. Laufwege in Zentimeter (Reihenfolge A, B, C, D): I 0,57; 0,69; —2,50; —2,50. II 0,50; 0,72; +7,25; —1,50. III 0,43; 0,56; —2,50; —2,50. IV 0,53; 0,32; +5,50; +5. V 0,37 (0,57); 0,25 (0,69); +7,25; —. VI 0,30; 0,31; +10; +3. VII 0,27; 0,24; +9,50; —. VIII 0,57; 0,71; —2; —1. (Photos von p-chr und i-p im Original.)

[1] Ann. pharmac. franç. **15**, 176—183 (1957). Fac. Méd. Pharm., Rennes (Frankr.). K. Söllner

Über den Nachweis der Phenothiazin-Derivate Megaphen (I), Atosil (II) und Pacatal (III) berichtet F. Meyer[1]. — *Verfahren.* Man verschließt perforierte Reagensgläser mit einem Wattebausch, beschickt sie mit einer Aufschlämmung von je 1 Spatelspitze Seesand und 2—3 Spatelspitzen Frankonit KL (oder Floridin XXF) in normaler oder 1%iger Salzsäure und stellt sie zum Absitzen in ein Gefäß mit Salzsäure. Bringt man auf die so entstandenen 1—3 cm hohen Adsorptionssäulen 10—15 ml der zu untersuchenden, mit Salzsäure angesäuerten Flüssigkeit (z. B. *Urin*), so färbt sich nach dem Durchlauf der Probe das Adsorptionsmittel bei Anwesenheit von I karmesinrot bis violett, bei II und III rosa bzw. bräunlichrosa. I kann deutlich von II bzw. III unterschieden werden, während die beiden letztgenannten Substanzen nicht nebeneinander und auch nicht neben I differenziert werden können. Die Reaktionen fallen jedoch noch bei Anwesenheit von 0,005 mg eines der Stoffe eindeutig positiv aus. Durch Vergleich mit den durch Lösungen bekannter Konzentration verursachten Färbungen lassen sich annähernd quantitative Schätzungen durchführen. Allerdings sind die auf dem Adsorptionsmittel entstandenen, wahrscheinlich durch Oxydation gebildeten Farbstoffe nicht eluierbar. — Da die drei Phenothiazin-Derivate zudem ausgeprägte UV-Absorptionsmaxima besitzen (in ätherischer Lösung absorbieren maximal I bei 2575 Å, II bei 2560 Å, III bei 2550 Å), deren Intensitäten in den Grenzen von 0,0005 bis 0,01 mg/ml dem Lambert-Beer-Gesetz entsprechen, läßt sich diese Eigenschaft zu ihrer quantitativen Ermittelung auf Papierchromatogrammen (P-chr) heranziehen. Man schneidet die auf dem P-chr bei UV-Bestrahlung durch ihre Fluorescenz kenntlichen (I fluoresciert hellblau, II gelb, III hellgelb) Flecken aus, eluiert sie mit natronalkalischem Äther und bestimmt die Absorptionswerte nach bekanntem Verfahren. (Diagramme von UV-Absorptionskurven im Original.)

[1] Arzneimittel-Forsch. **7**, 296—298 (1957). Univ. Hamburg. K. Söllner

Für die Bestimmung von Promazin (I) und Chlorpromazin (II) in pharmazeutischen Zubereitungen schlagen J. B. Milne und L. G. Chatten[1] ein nichtwäßriges Titrationsverfahren und eine gravimetrische Methode vor. — *Reagentien.* 6%ige Lösung von Quecksilber(II)acetat in Eisessig (HgA). 0,05 n Perchlorsäure in Dioxan (gegen Kaliumhydrogenphthalat eingestellt) (PCS). — *Ausführung. A. Titrimetrisch: Tabletten.* Man pulvert 20 Tabletten, extrahiert eine etwa 20 mg I oder II entsprechende Menge des Pulvers unter Rühren 10 min lang mit 10 ml Aceton, saugt durch eine Glassinternutsche, wäscht den Rückstand mit 30 ml Aceton nach, gibt zum Filtrat 0,5 ml HgA und 3 Tropfen einer 0,1%igen Lösung von Methylrot in Eisessig und titriert mit PCS bis zum Umschlag von Orange in Lachsrot. Zur Korrektur titriert man 40 ml Aceton. *Ampullen.* Den Inhalt von 5 Ampullen, entsprechend 25 mg I oder II versetzt man in einem Scheidetrichter mit 2 ml 0,2 n Kalilauge und schüttelt 4mal mit je 20 ml Hexan aus. Die vereinigten Hexanauszüge versetzt man mit 40 ml Aceton und 3 Tropfen Methylrotindicatorlösung und titriert mit PCS. Die Korrektur ermittelt man durch Titration eines Gemisches von 80 ml Hexan und 40 ml Aceton. *Suppositorien.* Man löst die 25 mg I oder II entsprechende Menge in 40 ml heißem Aceton und verfährt weiter wie unter Tabletten angegeben. — *B. Gravimetrisch: Tabletten.* Man dampft den nach A. gewonnenen Acetonauszug ab, gibt zum Rückstand ein Gemisch von 1 ml konz. Salzsäure und 19 ml Wasser und wäscht die abgesaugte Fällung mit 20 ml Chloroform und 40 ml Wasser. *Ampullen.* Man schüttelt die nach A. erhaltenen Hexanauszüge 2mal mit je 0,5 ml konz. Salzsäure und 9,5 ml Wasser und wäscht die abgetrennte Fällung mit 40 ml Wasser. *Suppositorien.* Man schüttelt die Lösung der Zäpfchen in 15 ml Hexan 2mal

mit 10 ml verd. Salzsäure (1 + 19) aus und wäscht die Fällung mit 20 ml Hexan und 50 ml Wasser.

[1] J. Pharmacy Pharmacol. **9**, 686—690 (1957). Food a. Drug Directorate, Ottawa (Canada). K. Söllner

Ein neues Chromatographierverfahren zur Auftrennung und Isolierung von bisher teilweise unbekannten Glykosiden aus den Blättern von Digitalis lanata haben L. Fauconnet und R. Fazan[1] ausgearbeitet. Man extrahiert 10 g gepulverte Folia Digitalis lanata titratum unter Rückfluß 15 min lang mit 200 ml Methanol auf dem siedenden Wasserbad, wiederholt die Extraktion mit 100 ml Methanol über Nacht bei Normaltemperatur, dampft die vereinigten Auszüge im Vakuum auf 80 ml ein und versetzt das Konzentrat mit 20 ml Wasser. Dann schüttelt man zur Entfernung des Chlorophylls 3—6mal mit je 70 ml Petroleum (pétrole) aus und dampft den methanolischen Extrakt im Vakuum auf 20 ml ein. Durch 6maliges Ausschütteln mit je 20 ml Chloroform entfernt man aus ihm die bekannten herzwirksamen Glykoside. Dann wiederholt man die Ausschüttelung mit einem Chloroform-Äthanolgemisch (2 + 1) und engt diese Auszüge im Vakuum auf 5 ml ein. Inzwischen hat man 50 g Cellulosepulver SS Nr. 1243 während 12 Std bei 105° C getrocknet, mit der unteren Phase des Systems Dichlormethan-Methanol-Wasser (11:4:5) angeteigt, unter kräftigem Rühren mit 10 g der oberen Phase des gleichen Systems versetzt und 12—15 Std stehen gelassen. Die Anschlämmung bringt man unter Vermeidung von Luftblasen in kleinen Anteilen in eine 2,2×40 cm große Glasröhre. Auf die Spitze der Säule bringt man die Anreibung von 2,5 g trockener Cellulose mit den 5 ml Extraktkonzentrat, aus der durch Erwärmen das Lösungsmittel entfernt worden ist und eluiert mit der organischen Phase des genannten Systems mit einer Durchlaufgeschwindigkeit von 4—5 ml/min, wobei man insgesamt 50 Fraktionen zu je 10 ml sammelt. Jede Fraktion unterwirft man der papierchromatographischen Entwicklung mit der oben genannten Mischung als Fließmittel. Durch Verwendung von Benzol-Methanol-Wasser (2:2:1) als mobiler Phase erfolgt ebenfalls eine gute Aufteilung der Wirkstoffe. Ebenso läßt sich das von R. Tschesche, G. Grimmer und F. Seehofer[2] vorgeschlagene System Pentanol-Wasser verwenden. Man isoliert bei Durchführung der genannten Verfahren einige bisher nicht bekannte Glykoside. Die bei deren durch Einwirkung von Natriumhydrogencarbonat, Bleiacetat oder Enzyme erfolgten Hydrolyse entstandenen Zucker lassen sich gut mit dem System Äthylacetat-Wasser-Pyridin (2:2:1) auftrennen. Das Original enthält Skizzen der auf diese Weise erhaltenen Papierchromatogramme.

[1] Pharmac. Acta Helvetiae **32**, 361—374 (1957). Univ. Lausanne (Schweiz). — [2] Chem. Ber. **86**, 1235 (1953); vgl. diese Z. **146**, 145 (1955). K. Söllner

Eine photographische Methode zur quantitativen Bestimmung von Codein und Papaverin auf Papierchromatogrammen empfehlen R. Miram und S. Pfeifer[1]. — *Verfahren.* Man entwickelt die Alkaloide (5—50 μg) auf mit Citronensäure-Phosphatpuffer nach McIlvaine (pH 3,8) gepuffertem Papier (Schl. & Sch. Nr. 2043b) aufsteigend mit wassergesättigtem Butanol, wobei die R_f-Werte für Codein 0,30, für Papaverin 0,80 betragen. Bei der Sichtbarmachung der Alkaloide mittels eines Durchziehreagenses (s. unten) erscheinen diese als rote Flecken auf hellgelbem Grunde. 8 Std nach der Sichtbarmachung stellt man Kontaktkopien der Chromatogramme auf Agfa-Dokumentenfilm (orthochromatisch) her, wobei die Entwicklung (s. unten) der Filme gleichmäßig innerhalb von 12 min in einer Zeiss-Entwicklerdose bei 19,5° C im Thermostaten erfolgen muß. Nach dem Trocknen wertet man mit einem geeigneten Gerät die Negativkopien aus, indem man den Flächeninhalt

der einzelnen Flecken lichtelektrisch ermittelt. Die Flächen sind, wie aus im Original enthaltenen Diagrammen und Photos ersichtlich ist, proportional den eingesetzten Alkaloidmengen. Die Abweichungen bei der Bestimmung gleicher Mengen desselben Alkaloids auf verschiedenen Chromatogrammen betragen bis $\pm 5\%$. — *Durchzieh-reagens.* Man erhitzt 7,0 g 24 Std über Schwefelsäure getrocknetes Natriumjodid und 2,6 g basisches Wismutnitrat mit 20 ml Eisessig 4 min lang am Rückfluß, fügt nach dem Abkühlen der tiefroten Flüssigkeit 80 ml Essigester und eine Spur Natriumacetat zu und filtriert nach 2tägigem Stehen von den abgeschiedenen Natriumacetatkristallen ab. Nach Zusatz von 0,5 ml Wasser zum Filtrat mischt man 10 ml dieser Stammlösung mit 25 ml Eisessig, 60 ml Essigester und 2 ml Wasser. Die Stammlösung ist längere Zeit haltbar. — *Photographischer Entwickler.* Man löst 6,0 g Hydrochinon, 1,0 g Metol, 100,0 g wasserfreies Natriumsulfit, 2,0 g Natriumcarbonat (wasserfrei) und 0,5 g Kaliumbromid in destilliertem Wasser zu 1 Liter. — Außer Papaverin und Codein sind mit demselben Erfolg auch noch andere Alkaloide untersucht worden.

[1] Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **96**, 457—462 (1957). Humboldt-Univ. Berlin. K. Söllner

4. Analyse von biologischem Material

Um Ammoniak in Blut, Erythrocyten und Plasma zu ermitteln, machen D. Seligson und K. Hirahara[1] mit einer Mischung aus Kaliumcarbonat und -hydrogencarbonat alkalisch und lassen das frei gewordene Ammoniak in einer Flasche, die rotiert wird, auf einen mit Schwefelsäure befeuchteten Glasstab diffundieren. Die Bestimmung erfolgt dann colorimetrisch mit Neßlers Reagens[2]. — *Ausführung.* Zu etwa 3 g einer Mischung aus 2 Teilen $K_2CO_3 \cdot 1{,}5\ H_2O$ und 1 Teil $KHCO_3$ gibt man in einer Flasche 2 ml der Probe und verschließt die Flasche mit einem Stopfen, der einen Glasstab trägt, welcher mit 1 n Schwefelsäure befeuchtet ist. Die Flasche läßt man 20 min mechanisch rotieren. Um gute Durchmischung des Reaktionsgutes zu erreichen, befinden sich in dem Gefäß 3 rostfreie Stahlstäbchen. Die am Glasstab haftende Flüssigkeit spült man zum Schluß mit 3 ml verdünnter Neßler-Reagenslösung ab (45,5 g HgJ_2 + 34,9 g KJ + 112 g KOH im Liter; vor Gebrauch 1:20 verdünnt). Nach 5 min mißt man die Extinktion in einer 1 cm-Zelle bei 395 mμ gegen die verdünnte Neßler-Lösung als Vergleichsflüssigkeit. Mit den Reagentien wird ein Blindwert ermittelt. Die Werte entnimmt man einer Eichkurve, die mit einer Ammoniumsulfatlösung (1,415 g/l; vor Gebrauch 1:100 verdünnt) aufgestellt wird.

[1] J. Lab. clin. Med. **49**, 962—974 (1957). Univ. Pennsylvania und Walter Reed Army Medical Center, Washington (USA). — [2] Siehe auch D. S. Nathan und F. L. Rodkey: J. Lab. clin. Med. **49**, 779 (1957); vgl. diese Z. **161**, 78 (1958). G. Denk

Ein colorimetrisches Verfahren zur Bestimmung von Äthylcrotylbarbitursäure (Kalypnon, Ka) in Urin haben K. Dolze und M. Büchner[1] in Anlehnung an die Verfahren von J. Zwikker[2] sowie R. Deininger[3] ausgearbeitet. — *Arbeitsweise.* Man säuert 50—75 ml *Urin* mit verdünnter Schwefelsäure auf p_H 3 an, schüttelt 2mal mit je 40 ml Äther aus, trennt die Ätherphase, erforderlichenfalls nach Zentrifugieren, ab, trocknet sie mit wasserfreiem Natriumsulfat und dampft im Vakuum zur Trockne ein. 2 aliquote Mengen des in 0,5 ml Chloroform aufgenommenen Rückstandes bringt man auf Schl. & Sch.-Papier Nr. 2043b und chromatographiert mit einer mobilen Phase aus je 50% Butanol und Isoamylalkohol, die mit konz. Ammoniak bis zur Sättigung geschüttelt worden ist. Nach 20 Std Laufzeit macht

man auf einem der Chromatogramme Ka durch Eintauchen in etwa 1%ige Quecksilber(I)-nitratlösung als grauschwarzen, durch längeres Wässern stärker werdenden Flecken sichtbar, wobei noch 5 μg des Barbiturates nachweisbar sind. Das aus dem zweiten Chromatogramm ausgeschnittene korrespondierende Papierstück extrahiert man mit 5—10 ml absolutem Äthanol, dampft die alkoholische Ka-Lösung auf 1 ml ein, versetzt sie mit 0,05 ml 1%iger alkoholischer Kobaltnitratlösung und 0,05 ml Piperidin und füllt mit absolutem Äthanol auf 1,5 ml auf. Die hierbei entstandene Farblösung photometriert man im Pulfrich-Photometer mit Grünfilter S 66 gegen absoluten Alkohol und vergleicht die Extinktion mit einer analog hergestellten Eichkurve. Die Grenze der Bestimmbarkeit liegt zwischen 100 und 300 μg Ka.

[1] Das ärztl. Laboratorium **3**, 207—208 (1957). Stadtkrankenhaus Dresden-Friedrichstadt. — [2] Pharmac. Weekbl. **68**, 975 (1931); vgl. diese Z. **97**, 128 (1934). — [3] Arzneimittel-Forsch. **5**, 472 (1955); vgl. diese Z. **151**, 395 (1956). K. Söllner

Über den polarographischen Nachweis von Proteinen neben Nucleinsäuren berichtet H. Berg[1]. Der Proteingehalt eines Nucleinsäurepräparates läßt sich nachweisen, wenn steigende Mengen davon in Brdička-Co^{III}-Testlösung[2] polarographiert werden. Die als Verunreinigungen anwesenden SH-haltigen Substanzen verursachen eine über der Kobaltstufe auftauchende katalytische Welle, die mit steigender Ammoniakkonzentration wächst und den Wellen gleicht, die durch Zusatz von z. B. Serumalbumin als katalytisch aktiver Substanz zur reinen Testlösung erhalten werden. Die quantitativen Auswertung der katalytischen Wellen erfolgt an Hand einer Eichkurve oder nach der Methode des Eichzusatzes, wofür das bei der Isolierung der betreffenden Nucleinsäure anfallende Protein als Eichsubstanz dient. — *Ribonucleinsäure* (RNS) verschiedener Herkunft ist vom Verf. mit und ohne Zusatz von Serumalbumin in Brdička-Testlösung 1 (0,001 m Co^{3+}, 0,1 m NH_4Cl, 0,1 m NH_4OH) oder Testlösung 2 (0,001 m Co^{3+}, 0,1 m NH_4Cl, $5 \cdot 0{,}1$ m NH_4OH) eingewogen, in einer bei 25° C temperierten Zelle[3] durch Stickstoff entlüftet und anschließend unverzüglich polarographiert worden. Dabei haben höhere RNS-Konzentrationen die Kobaltstufe vermindert. Die erhaltenen katalytischen Eiweißwellen eignen sich als empfindlicher Test auf proteinhaltige Nucleinsäurelösungen und bieten gute Vergleichsmöglichkeiten zwischen Nucleinsäurepräparaten verschiedener Herkunft. Die Erfassungsgrenze ist 1 μg Protein je Milliliter.

[1] Biochem. Z. **329**, 274—276 (1957). Inst. Mikrobiol. exp. Therapie, Jena. — [2] Brdička, R.: Coll. czechoslov. chem. Commun. **5**, 112 (1933); vgl. diese Z. **96**, 207 (1934). — [3] Berg, H.: Chem. Techn. **7**, 679 (1955). K. Machner

Zonenelektrophorese von Serum-β-Globulinen. H. J. Silberman[1] hat Messungen von O. Smithies[2] bestätigt, nach denen sich auf Stärkegel elektrophoretisch aus Serum mehrere β-Globulinfraktionen nachweisen lassen. Aus nach H. J. McDonald und E. W. Bermes[3] mit Sudanschwarz vorgefärbten Serumproben wird zunächst papierelektrophoretisch nach F. V. Flynn und P. de Mayo[4] die β-Globulinfraktion isoliert. Sie wird dann der Elektrolyse auf Stärkegel nach der Vorschrift von Smithies[5] unterworfen. Wird schließlich (zur Hälfte) mit Naphthalinschwarz gefärbt, so sind vier Zonen erkennbar. Aus beschriebenen Vergleichen läßt sich sehr wahrscheinlich machen, daß eine dieser Fraktionen mit β-Lipoprotein identisch ist.

[1] Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) **24**, 647 (1957). Royal Hospital, Perth, W.A. (Australien). — [2] Nature (London) **177**, 1033 (1956). — [3] Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) **14**, 290 (1955). — [4] Lancet **261**, 235 (1951); vgl. diese Z. **140**, 292 (1953). — [5] Biochemic. J. **61**, 629 (1955). K. Cruse

Über Versuche zur quantitativen Bestimmung von Serum-Lipoproteinen nach einer elektrophoretischen Differenzmethode berichten W. Auerswald und W. Doleschel[1]. Zunächst werden 4,35 ml Serum zur Abtrennung der Lipoproteine mit 1,65 ml einer NaCl-KCl-Lösung der Dichte 1,21 bei einem mittleren Schwerefeld von 173500 g 8 Std lang zentrifugiert. Die Trennung ist dann so vollständig, daß die entgegen der Richtung des Schwerefeldes flotierten Lipoproteine durch eine proteinfreie Zone getrennt sind und sich durch Entnahme (1 ml) entfernen lassen. Sie werden, nach der Flotationsmethode von Gofman u. Mitarb.[2] bei 20° C in vier Flotationsbereiche aufgeteilt, analysiert. Der lipoproteinfreie Rest, und parallel dazu 4,35 ml Nativserum, werden je 72 Std bei 4° C gegen Veronalnatrium-Natriumacetat-Salzsäure-Pufferlösung von p_H 8,6 und der Ionenstärke 0,1 dialysiert, mit Pufferlösung zu 11 ml aufgefüllt und unter exakt gleichen Bedingungen im Elektrolysiergerät nach Tiselius mit 12 V/cm bei 2° C über gleiche Laufzeiten (3500 bis 4700 min) analysiert. Die Pherogramme lassen sich dann durch Aufeinanderprojizieren weitgehend zur Deckung bringen und bzgl. der Differenz der Kurvenzüge auf den Lipoproteingehalt untersuchen. — Mit dieser Differenzmethode erhaltene Lipoproteingehalte an 5 verschiedenen Seren mit 500—900 mg-% Lipoprotein stehen mit den Ergebnissen nach der Methode von Gofman in sehr guter Übereinstimmung. Nur in einem Fall liegt die Abweichung über 3%. — In orientierenden Versuchen wird auch auf eine Zuordnung der Lipoproteinkonzentrationen zur Proteinkonzentration in den einzelnen Mobilitätsklassen und ebenso auf eine Zuordnung der mittels Flotationsanalyse gewonnenen Lipoproteinkonzentrationen zu den vier Flotationsbereichen eingegangen. Es bestehen demnach eindeutig Beziehungen zwischen der Summe der β-Lipoproteine und dem Flotationsbereich mit $S_f < 20$ und der Summe der α-Lipoproteine und $S_f > 20$ bis 100.

[1] Klin. Wschr. **1957**, 1016—1019. Physiol. Inst., Univ. Wien (Österreich). — [2] Gofman, J. W., F. T. Lindgren and H. Elliott: Science (Lancaster) **111**, 166 (1950); Jones, H. B., and J. W. Gofman: Amer. J. Med. **11**, 358 (1951); Lindgren, F. T., H. A. Elliott and J. W. Gofman: Phys. Colloid Chem. **55**, 80 (1955); de Lalla, O. F., and J. W. Gofman: Methods of Biochem. Analysis **1**, 459 (1954).

K. Cruse

Eine Methode der Bestimmung von Fibrinogen im Blut durch Papierelektrophorese, die N. I. Lazarov[1] ausgearbeitet hat, gründet sich darauf, daß zusammen mit dem Plasmafibrinogen auch die γ_1-Globulinfraktion mitbewegt wird. Die parallele Trennung des Plasmas und des Serums ermöglicht γ_1-Globulin und die Summe beider zu bestimmen, so daß die Differenz dieser Werte die Fibrinogenmenge liefert. Die verwendete einfache Apparatur (Abb. im Orig.) ist genau beschrieben. Als Elektrolyt dient eine Pufferlösung mit 6,3 g Borsäure + 4 g NaOH in 1 l Wasser. Man gibt zu 1 ml Blut 0,1 g Kaliumoxalat. Die mit dem Puffer benetzten Papierstreifen (20×3 cm) werden auf den Rahmen aufgezogen, 0,01 ml Plasma wird als dünner Streifen 11,5 cm von der Innenwand entfernt aufgetragen. Man bedeckt mit einer Glasplatte und läßt 7 Std lang einen Strom von 2,5 mA durchfließen. Die Streifen werden 1 Std bei 105° C getrocknet und dann mit einer Lösung von 0,15 g Bromphenolblau und 7% Trichloressigsäure in 100 ml Wasser besprüht. Die Farbe wird mit 0,02 n Natronlauge eluiert und mengenmäßig photometrisch bestimmt.

[1] Laborat. Delo **3**, H. 4, 11—13 (1957) [Russisch]. Klin. Labor. (pri Medsantschasti) 2. Rayon, Sofia (Bulgarien).

O. Pollak v. Emhofen

Die Spezifität eines Glucoseoxydasetestes für Uringlucose haben E. C. Adams jr., C. E. Burkhart und A. H. Free[1] studiert. Hierbei wird Glucose zu Gluconsäure und freiem Wasserstoffperoxyd oxydiert, das wiederum in einer durch

Peroxydase katalysierten Reaktion o-Tolidin oxydiert. Zur *Ausführung des Nachweises* taucht man einen mit dem Indicator und den Enzymen imprägnierten Papierstreifen in die Urinprobe. Eine nach 1 min auftretende Blaufärbung zeigt Glucose an. — Die Minimalkonzentration an Glucose, die mit dem Enzym eine positive Reaktion gibt, liegt bei ungefähr 0,002% in wäßriger Lösung und 0,01—0,05% im Urin. Galaktose, Fructose, Lactose, Mannose, Maltose, Saccharose, Xylose, D-Ribose, D- und L-Arabinose sowie L-Xylulose stören bis zu 20% den Glucoseoxydasetest im Urin nicht, eine Konzentration, wie sie bei den gutartigen Meliturien nie erreicht wird.

[1] Science (Lancaster, Pa.) **125**, 1082—1083 (1957). Miles-Ames Res. Lab., Elkhart, Ind. (USA). A. Mühredel

Über die Formoltitration nach Sørensen berichtet W. H. Taylor[1]. Die vielen angegebenen Modifikationen zur Bestimmung der *Amino- bzw. Carboxylgruppen von Aminosäuren* (einzeln und in Gemischen), *Peptiden* und *Eiweißkörpern* werden kritisch untersucht unter Berücksichtigung der *Kontrolle proteolytischer Abbauvorgänge*. Dabei ergibt sich, daß das „direkte" Verfahren dem „indirekten" in jedem Fall überlegen ist, da es genauere und reproduzierbarere Werte liefert. Formaldehyd soll in einer Endkonzentration von 6—9% vorliegen; man titriert bis p_H 8,5 als Endpunkt. Die ausführlichen theoretischen Erörterungen mögen im Original eingesehen werden. Die einschlägige Literatur (37 Zitate) ist soweit zu übersehen vollständig berücksichtigt.

[1] Analyst **82**, 488—498 (1957). Radcliffe Infirmary. Univ. Oxford (England). E. Müller, Würzburg

Fluorimetrische Bestimmung von Adrenalin und Noradrenalin im menschlichen Blutplasma. J. Kägi, M. Burger und K. Giger[1] berichten über einige methodische Vereinfachungen und Verbesserungen, die sie auf Grund eingehender Untersuchungen an der Fluorescenzmethode von H. Weil-Malherbe und A. D. Bone[2] vorgenommen haben. Die Vorbehandlung der Natriumacetatlösung zur Beseitigung von Schwermetallionen mit Zeokarb 215 entfällt, da es fluorescierende Stoffe abgibt. Durch Zugabe von Natriumdiäthyldithiocarbaminat in einer Endkonzentration von 0,002 m zur Natriumacetatlösung lassen sich Adrenalin (A) und Noradrenalin (NA) vor und während der Adsorption vor Oxydation schützen. Das ist für Gewebsextrakte wichtig, nicht bei Plasma, da dies offensichtlich die katalytische Wirkung der Schwermetalle hemmt. Das Ausspülen der Aluminiumoxydsäule erfolgt mit Wasser, das auf p_H 9,2 eingestellt worden ist und nicht mit dest. Wasser ($p_H \sim 5$). Bei der Kondensation wird Äthylendiaminhydrochlorid durch Ammoniumchlorid ersetzt, was eine Erhöhung der Temperatur von 50 auf 63° C bedingt. Sonnenlicht und zu starkes Erregerlicht müssen vermieden werden, da sie besonders auf NA zerstörend wirken, infolgedessen muß der Photomultiplier sehr gut verstärken. Die Apparatur ist eine Eigenkonstruktion im Prinzip nach den Angaben von Weil-Malherbe und Bone. Die Hg-Lampe ist durch eine Wolfram-Autobirne (Osram, 50 W, 6 V) ersetzt. Als Erregerfilter dient Schott BG-12 (4 mm), Durchlässigkeitsmaximum 430 mμ; als Sekundärfilter für den grünen Bereich eine Kombination von Schott BG-7 (1,5 mm) mit Schott GG-11 (2 mm), Durchlässigkeitsmaximum 510 mμ und für den gelborangen Bereich ($\sim$ 560 mμ) Schott OG-5 (1 mm). Die nicht durch A und NA bedingte Fluorescenz kann fast immer vernachlässigt werden, da sie nicht größer als beim Wasserleerwert ist. Zugesetztes A wird zu 92,5 $\pm$ 5,1% und NA zu 92 $\pm$ 3,4% wieder gefunden. Als Durchschnittswerte finden Verff. für menschliches Plasma 0,28 ng ($0{,}28 \cdot 10^{-9}$ g) A/ml und 2,56 ng NA/ml. Die sehr

ausführlichen Einzelvorschriften, die gewissenhaft eingehalten werden müssen, möge man im Original nachlesen.

[1] Naunyn-Schmiedeberg's Arch. exp. Path. Pharmak. **230**, 470—478 (1957). Univ. Zürich (Schweiz). — [2] Biochemic. J. **51**, 311 (1952); vgl. auch diese Z. **157**, 156 (1957). E. Müller, Würzburg

Eine Methode für den Nachweis und die grobe Bestimmung von Homogentisinsäure im Harn geben S. C. Sommerfelt und E. Wynstroot[1] an. Es handelt sich dabei um die Weiterentwicklung des Verfahrens von E. H. Fischberg[2], das auf der Entwicklereigenschaft der Homogentisinsäure beruht, die durch die Hydrochinonnatur bedingt ist und am photographischen Film ausgewertet wird. Durch entsprechende Versuchsbedingungen, die von den Verff. eingehend ermittelt werden, läßt es sich erreichen, daß man aus dem Grad der Schwärzung auf die Menge der Homogentisinsäure schließen kann. — *Ausführung.* Man versetzt 2 ml Harn mit 0,5 ml 10%iger Natriumhydroxydlösung und trägt von der Mischung im Dunkeln einen Tropfen auf einen ECG-Filmstreifen auf, der 10 min dem Tageslicht ausgesetzt wurde. Nach 6 min spült man den Filmstreifen mit Wasser und fixiert 10—15 min in üblicher Weise. Ein grauer bis schwarzer Fleck ist beweisend für Homogentisinsäure. Um die Menge schätzen zu können, stellt man sich eine geometrische Verdünnungsreihe bis 1:64 aus einer Hydrochinonstandardlösung her, die 0,262 g kristallisiertes Hydrochinon in 50 ml normalem Harn enthält und täglich frisch angesetzt werden muß. Diese Ansätze werden wie oben behandelt; man erhält so eine Vergleichsskala. Das kann man auch dadurch erreichen, daß man statt der Hydrochinonverdünnungsreihe eine entsprechende Verdünnungsreihe mit einem Standardentwickler (siehe unten) ansetzt und ebenfalls wie oben behandelt. Die unverdünnten Standardlösungen entsprechen einer Homogentisinsäurekonzentration von 0,80%. — *Standardentwickler.* Kodak D 19b wird nach Vorschrift angesetzt und 1:2 mit Wasser verdünnt.

[1] Scand. J. clin. Lab. Invest. **9**, 196—200 (1957). Hospital Drammen (Norwegen). — [2] J. Amer. med. Assoc. **119**, 882 (1942). E. Müller, Würzburg

Als Adsorbentien zur säulenchromatographischen Abtrennung polycyclischer aromatischer oder heterocyclischer Verbindungen, insbesondere zur Abtrennung und Bestimmung kleiner Mengen *cancerogener Substanzen aus biologischen Medien* von komplexer Zusammensetzung, empfehlen N. P. Buu-Hoï und P. Jacquignon[1] Tetrachlorphthalsäureanhydrid und Tetrachlorphthalimid sowie die entsprechenden Tetrabrom- und Tetrajodderivate. Ihre Wirksamkeit beruht auf ihrer Fähigkeit, bestimmte polycyclische Verbindungen mit Donatoreigenschaften, z. B. *kondensierte aromatische Kohlenwasserstoffe, Indole, Carbazole,* als mehr oder weniger stabile und zugleich lebhaft gefärbte Molekülverbindungen an der Phasengrenze zu binden, wobei die Phthalsäureanhydride den Phthalimiden überlegen sind. Die zu trennenden Substanzen werden, in Petroläther oder Cyclohexan gelöst, auf die mit dem feinpulvrigen Adsorbens beschickte Säule gegeben. Als Beispiele führen die Verff. die Trennung des *20-Methylcholanthrens* (zinnoberrotes Adsorbat) *von seinem 1, 2, 3, 4, 11, 14 Hexahydroderivat,* die Trennung von *Pyren* (gelborange) und *1, 2, 6, 7 Tetrahydropyren, Hexa- und Decahydropyren* und die Trennung des *1, 2, 7, 8 Dibenzcarbazols* (lebhaftes rotes Adsorbat) vom α, α'-*Dinaphthylamin* und vom *3, 4, 5, 6 Dibenzphenothiazin* an.

[1] Experientia (Basel) **13**, 375—376 (1957). Inst. Radium, Univ. Paris.
H. Hartkamp

Eine einfache Lumineszenzmethodik der Bestimmung von Akrichin (Atebrin, Mecaprine) im Harn, die nur 2—5 min dauert, beschreibt V. G. Michailov[1]. — *Ausführung.* Man trägt 1 Tropfen Harn (der zwecks Auslöschung der Fluoreszenz etwaiger störender Beimengungen mit Wasser auf das dreifache verdünnt werden kann) auf Filtrierpapier auf, der nach dem Trocknen im Zentrum ringförmig fluoresciert, bei Stilbamidin hellblau bis violett, bei Atebrin gelbgrün, wobei die Intensität der Färbung der Konzentration der Stoffe direkt proportional ist und daher mit Standardproben unter den gleichen Bedingungen verglichen werden kann. Bei der Untersuchung von Geweben werden die Stoffe erst extrahiert. Auf diese Weise lassen sich im Plasma und Harn noch $3 \cdot 10^{-7}$ g Stilbamidin und $5 \cdot 10^{-6}$ g/ml Atebrin bestimmen. Beobachtet wird im filtrierten UV-Licht mit Filter von der maximalen Durchlässigkeit bei 360 mμ

[1] Laborat. Delo **3**, H. 4, 15—16 (1957). [Russisch]. Mediz. Inst. Taschkent.

O. Pollak v. Emhofen

Zur quantitativen enzymatischen Bestimmung von myo-Inosit ziehen F. C. Charalampous und P. Abrahams[1] die Inositdehydrogenase von Acetobacter suboxydans 621 heran. Dieses Enzym reduziert in Verbindung mit Schweineherzdiaphorase 2,6-Dichlorphenolindophenol anaerob in Gegenwart von Inosit. Die Herstellung des Enzyms aus den Kulturen wird eingehend beschrieben. Die enzymatische Reaktion wird in Thunberggläsern vorgenommen. Die Geschwindigkeit der enzymatischen Reaktion ist abhängig von der Inositkonzentration. Mit Hilfe bekannter Inositmengen wird auf colorimetrischem Wege eine Eichkurve aufgestellt. Da die Inositdehydrogenase auf gebundenes Inosit kaum anspricht, ist vor der Bestimmung des Gesamtinosits eine Hydrolyse mit Salzsäure erforderlich.

[1] J. Chemistry **225**, 575—583 (1957). Univ. Philadelphia, Pa. (USA).

L. Acker

Cholesterin und Cholesterinester. J. F. Torres[1] verwendet *zur direkten Bestimmung des Gesamt-Cholesterins im Serum* die Farbreaktion mit Kobalt. Die entstehende Rotviolettfärbung wird photometriert. — *Arbeitsweise.* Man versetzt in einer Proberöhre 0,1 ml Blutserum, 6 ml Eisessig und 4 ml Kobaltlösung [85,5 mg krist. Kobaltchlorid und 2 ml dest. Wasser gemischt mit 5 ml Eisessig werden auf 100 ml mit Schwefelsäure (D 1,84) aufgefüllt] und photometriert unter Verwendung eines Filters mit dem Durchlässigkeitsmaximum bei 500 mμ. Die Färbung bleibt 24 Std lang unverändert. Man findet 98—100% des vorhandenen Cholesterins. Die Eichkurve stellt man aus Cholesterinlösungen bekannten Gehaltes unter Zusatz von Ochsenalbumin und physiologischer Kochsalzlösung her.

[1] Rev. Asoc. bioquím. argent. **22**, 28—33 (1957). Irmgard Pfitzer

Nach Angaben von H.-J. Raderecht[1] bewährt sich *zur Mikrobestimmung des Gesamtcholesterins im Serum* eine Modifizierung der Methode von L. L. Abel, B. B. Levy, B. B. Brody und F. E. Kendall[2]. — *Arbeitsweise.* 0,2 ml Serum oder Plasma werden mit 0,3 ml 33%iger Kalilauge und 4,5 ml Äthanol 60 min in einem Wasserbad bei 37—40° C verseift. Nach dem Abkühlen und Zugabe von 5 ml Wasser wird die Lösung mit 10 ml Petroläther oder 10 ml Tetrachlorkohlenstoff 1 min geschüttelt und bei 3000 U/min 10 bzw. 5 min zentrifugiert. 6 ml der Cholesterinlösung werden in einer kleinen Flasche in einem Wasserbad bei etwa 60° C unter Einleiten eines gefilterten Luftstromes getrocknet. Der Rückstand wird in 1 ml Chloroform gelöst und alsdann mit 1 ml Acetylchlorid und 1 ml Zinkchlorideisessig (eine klare Lösung von 80 g $ZnCl_2$ in 500 ml Eisessig) versetzt. Im Wasserbad bei 70° C entwickelt sich in 10 min eine eosinrote Farbe mit einem Absorptionsmaximum

bei 522 mμ, deren Intensität nach dem Abkühlen im Eisbad und Auffüllen mit $CHCl_3$ auf 5 ml gemessen wird. — Der Verf. glaubt, daß sein Verfahren der Cholesterinbestimmung mittels der Liebermann-Burchardschen Reaktion überlegen sei. Die untere Grenze der Bestimmung liegt bei 1 μg Cholesterin, der relative Fehler beträgt 2,6%.

[1] Ärztl. Laborat. **3**, 190—196 (1957). Humboldt-Univ. Berlin. — [2] J. biol. Chemistry **195**, 357 (1952). H. PELZER

Zur Papierchromatographie des Cholesterins und seiner Ester benutzten G. ZIMMERMANN und G. BRÄSE[1] das von Č. MICHALEC u. Mitarb.[2] angegebene Lösungsmittelsystem Essigsäure-Chloroform-Paraffinöl (65:25:10). Es wurde das Papier WF 1 (Firma Gessner u. Kreutzig, Niederschlag/Erzgeb.) angewendet, das mit einer 10%igen Lösung von Paraffinöl in „Normalbenzin" oder Benzol vorbehandelt wurde. Die Substanzen wurden aus 1%iger Lösung in Chloroform (je 100—150 μg) aufgetragen. Angefärbt wurde mit einer Lösung von 10 g Phosphormolybdänsäure in 100 ml 95%igem Äthanol. Dabei wurden folgende R_f-Werte erhalten: Cholesterin (I) 0,66; I-formiat (II) 0,33; I-acetat 0,33; I-propionat 0,26; I-nonylat 0,15; I-laurinat 0,07; I-myristinat 0,055; I-palmitat 0,046; I-stearat 0,046; I-oleat 0,050; I-benzoat 0,21. Alle R_f-Werte $< 0{,}1$ sind im Durchlaufchromatogramm über das Nonylat errechnet worden. Im Rundfilterchromatogramm wurden folgende R_f-Werte gefunden: I 0,83; I-formiat 0,64; I-nonylat 0,46; I-palmitat 0,29. — Mit einem Entwickler aus Isobutanol-Essigsäure-Paraffinöl (75:15:15) wurden ebenfalls gute Trennungen erzielt.

[1] Pharmazie **11**, 715—716 (1956). Forschg. Inst. Impfstoffe, Dessau. — [2] Vgl. das folgende Referat.

Die semiquantitative Bestimmung von Cholesterin und Cholesterinestern in Serum und anderem biologischem Material durch Papierchromatographie ist nach Č. MICHALEC, V. JIRGL und J. PODZIMEK[1] auf sehr einfache Weise möglich. Man fällt 1 ml Serum mit 9 ml Äthanol-Äther (3:1), läßt 10 min stehen, zentrifugiert, entnimmt 5 ml der überstehenden Lösung und dampft zur Trockene. Den Rückstand extrahiert man mit 0,1 ml Chloroform, trägt 0,04 ml der Lösung auf paraffiniertes[2] Whatmanpapier Nr. 3 auf und chromatographiert aufsteigend 12—15 Std mit Essigsäure-Chloroform-Paraffinöl (65:25:10). Den getrockneten Papierstreifen zerschneidet man in 1 cm-Abschnitte, eluiert jeden mit 3 ml Chloroform für 5 bis 6 Std bei Raumtemperatur, versetzt dann mit 1 ml Essigsäureanhydrid und 0,1 ml konz. Schwefelsäure und mißt nach 10 min die Extinktion bei 610 mμ.

[1] Experientia (Basel) **13**, 242 (1957). Univ. Hosp. Prag (ČSR). — [2] MICHALEC, Č.: Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) **19**, 187 (1956).

Eine quantitative Mikromethode zur Isolierung von radioaktivem freiem und verestertem Cholesterin und deren Bestimmung im Flüssigkeits-Scintillationszählrohr beschreibt J. J. KABARA[1]. Die Verfahren gründen sich auf eine Fällung von Cholesterin(I) durch Digitonin, Lösung des Digitonids in Phosphorsäure-Dioxan (1:99) und anschließende Liebermann-Burchard-(L-B)-Bestimmung bzw. Messung im Zählrohr. — *Arbeitsweise.* Man versetzt 1 ml Plasma bei Raumtemperatur mit 15 ml Aceton-Alkohol (1:1), filtriert und setzt dem klaren Filtrat einige Tropfen 10%ige Essigsäure zu. Bei I-Bestimmung im Gewebe zerreibt man 0,5 bis 1,0 g der in Trockeneis-Aceton hartgefrorenen Probe in 30—40 ml Aceton-Alkohol (1:1) zu einer feinen Suspension, filtriert und behandelt das Filtrat wie beim Plasma weiter. Lösung und Waschflüssigkeiten werden zusammen auf etwa 10 ml eingeengt. Die Fällung des freien I erfolgt durch Zusatz

eines etwa 4fachen Überschusses von Digitonin (1%ige Lösung in 50%igem Äthanol). Nach 12 Std wird 10—15 min zentrifugiert und nach vorsichtigem Abhebern der Flüssigkeit wäscht man den Rückstand mit Aceton-Alkohol (1:1), Aceton-Äther (1:2) und schließlich mit Äther allein. Die vereinigten Flüssigkeiten (Lösung 1) enthalten neben 3—5% des Digitonids u. a. die Cholesterinester. Der Rückstand wird in der Wärme in einer geeigneten Menge Dioxan-Orthophosphorsäure (99:1, v/v) gelöst und auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt (Lösung 2). Zu 1 ml von Lösung 2 kommen 2,0 ml L-B-Reagens (konz. Schwefelsäure-Essigsäureanhydrid, 1:10). Man mißt dann bei 620 mμ und bezieht zweckmäßig jede Meßreihe auf eine unter denselben Bedingungen gemessene Eichkurve (100—500 μg). Zur Messung der Radioaktivität bringt man 1 oder 2 ml Lösung 2 in ein Glas, in dem 30 mg Scintillator (2,5-Diphenyloxazol), 1 ml abs. Äthanol und genügend Toluol enthalten sind, um ein endgültiges Volumen von 15 ml zu ergeben. In der Lösung wird dann mit dem Flüssigkeits-Scintillationszählrohr die β-Emission gemessen. Es ist keine Selbstabsorptionskorrektur notwendig; Tritium und ^{14}C können in einer Probe nebeneinander gemessen werden. Der Löscheffekt des Digitonids ist in dem beschriebenen System praktisch Null. — Zur Bestimmung und Aktivitätsmessung des veresterten Cholesterins wird Lösung 1 eingedampft und 3mal mit heißem Petroläther (Kp 40—60° C) extrahiert. Nach dem Eindampfen des Petroläthers wird in 10—20 ml Aceton-Alkohol (1:1) gelöst. Die erhaltene Lösung versetzt man mit 8—10 Tropfen 50%iger Kalilauge und hydrolysiert 45 min bei 40—50° C. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird mit 10%iger Essigsäure leicht angesäuert (Phenolphthalein). Nun verfährt man wie beim „freien" Cholesterin. — Verf. macht gewisse Einschränkungen bezüglich der Spezifität seines Verfahrens.

[1] J. Lab. clin. Med. **50**, 146—151 (1957). Univ. Chicago, Ill. (USA). H. Pelzer

Lipoide. N. K. Freeman, F. T. Lindgren, Y. C. Ng und A. V. Nichols[1] berichten über die *Bestimmung von Cholesterylestern, Glyceriden, Phosphatiden, Cholesterin* und *freien Fettsäuren in Serum*. Die Lipoide werden aus der Serumprobe extrahiert, säulenchromatographisch aufgetrennt und mit Hilfe ihrer infraroten Absorptionsspektra quantitativ bestimmt. — *Arbeitsweise.* Zur Extraktion der Lipoide versetzt man 4 ml Methanol langsam und unter ständigem Schütteln mit 1 ml der Serumprobe, erhitzt im Wasserbad etwa 15 min auf 50 bis 60° C, kühlt ab, gibt 5 ml Wasser und 20 ml peroxydfreien Äthyläther zu, schüttelt kräftig 4 min (Schüttelmaschine), zentrifugiert und überführt den Ätherextrakt in einen 125 ml-Erlenmeyer-Kolben. Die wäßrige Phase wird mit 6 Tropfen 6 n Salzsäure angesäuert und noch 2mal mit je 15 ml Äthyläther in der beschriebenen Weise extrahiert. Die vereinigten Ätherextrakte werden bei Raumtemperatur zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird in möglichst wenig Hexan gelöst und quantitativ auf eine Säule gebracht (Länge 15 cm, innerer ⌀ 5 mm), die aus einem innigen Gemenge von 2 Teilen Kieselsäure und 1 Teil Celite besteht (mit Hexan eingeschlämmt). Man wäscht die Probe mit Hexan in die Säule und eluiert unter Druck nacheinander mit je 8 ml Hexan-Chloroform (95:5) (Fraktion I), Chloroform (Fraktion II) und Methanol (Fraktion III). Fraktion I enthält die Cholesterylester, Fraktion II die Glyceride, freien Fettsäuren und das Cholesterin und Fraktion III die Phosphatide. Die Eluate werden im Stickstoffstrom bei einer Temperatur nicht über 50° C zur Trockne verdampft (Fraktion III ist häufig mit Adsorbens verunreinigt und muß gegebenenfalls zentrifugiert werden). Die Rückstände der einzelnen Fraktionen werden je nach ihrer Menge (unter 1 mg bis über 2 mg) in 0,2 bis 2,0 ml Schwefelkohlenstoff gelöst und unter Verwendung von Mikroküvetten spektrophotometrisch untersucht. Fraktion I wird bei 5,8 μ (oder 8,55 μ), Frak-

tion II bei 5,75, 5,85 und 9,5 μ und Fraktion III bei 9,35 μ photometriert. Vergleichslösung ist Schwefelkohlenstoff. Fraktion II enthält 3 Komponenten, kann jedoch, da Cholesterin bei 5,75 und 5,85 μ fast gar nicht absorbiert, mit Hilfe der Gleichungen für ein 2komponentiges System ausgewertet werden. Bei der Berechnung des Cholesteringehaltes ist die von den Glyceriden und freien Fettsäuren bei 9,5 μ hervorgerufene Teilextinktion zu berücksichtigen. Blindwertsbestimmungen werden durchgeführt. Zum Aufstellen der Eichkurven werden die nachstehend genannten Verbindungen als Eichsubstanzen verwendet: Cholesteryloleat (für die Cholesterylester), Olivenöl (für die Glyceride), Ölsäure (für die freien Fettsäuren), Eiphosphatide (für die Phosphatide) und Cholesterin. Nach den mitgeteilten Analysenzahlen beträgt die Genauigkeit der Methode für die einzelnen Komponenten im Durchschnitt $\pm$ 10%.

[1] J. biol. Chemistry **227**, 449—464 (1957). Donner Lab. Biophysics, med., Physics und Univ. Berkeley, Calif. (USA). K. Machner

H. Schlenk, J. L. Gellerman, J. A. Tillotson und H. K. Mangold[1] geben in Zusammenhang mit früheren Arbeiten eine sehr ausführliche, mit vielen Einzelheiten und praktischen Hinweisen belegte Beschreibung der von ihnen ausgearbeiteten *Methoden zur qualitativen und quantitativen Papierchromatographie der Lipoide*. Die Papierchromatographie erfolgt mit siliconisiertem Whatman-Papier Nr. 1 (bei 120° C 2 Std getrocknetes Papier in Lösung von 5% Silicon in Äther getaucht, dann luftgetrocknet). Für quantitative Bestimmungen muß das Papier vor dem Chromatographieren gewaschen werden. Als Lösungsmittelsystem für Fettsäuregemische unbekannter Zusammensetzung wird ein Gemisch aus Essigsäure-Wasser (85 : 15) benutzt, für ungesättigte C_{16}-Säuren ein Gemisch aus Essigsäure-Wasser (75:25), für Fettsäuren mit mehr als 3 Doppelbindungen und zur quantitativen Analyse von ungesättigten C_{18}-Säuren Gemische aus Ameisensäure, Essigsäure und Wasser. Die Temperatur beträgt meist 30 $\pm$ 1° C, manchmal 40° C. Die für C_{10}—C_{22}-Säuren gefundenen R_f-Werte liegen zwischen 0,2 und 0,8. Die Fettsäuregemische werden als 1%ige Lösungen in Äther, Methanol, Aceton oder Essigsäure auf das Papier gebracht (50 μg oder mehr bei C_{18}-Säuren oder deren Methylester; gesättigte C_{20}—C_{22}-Säuren hinterlassen, in solcher Menge auf das Papier gegeben, einen Schweif). Die Nachweisgrenze beträgt 5 μg. Mit der aufsteigenden Technik werden die Chromatogramme in 17—24 Std entwickelt, dabei steigt die Lösungsmittelfront 20—25 cm. Die Länge des Chromatogramms beeinflußt die R_f-Werte etwas. Vor dem Anfärben der Chromatogramme müssen die Lösungsmittelsäuren vollständig verdampft sein. Feuchtigkeit des Papiers fördert die Anfärbung mit J_2 und α-Cyclodextrin + J_2. Aus diesem Grunde werden die Chromatogramme in einem besonderen, im Original abgebildeten und beschriebenen Apparat mit Wasserdampf beladen (eine ähnliche Einrichtung diente zum Aufdampfen von J_2 während 5 min). Mit Jod erscheinen die ungesättigten Säuren als gelbe oder braune Flecke auf dem Papier. Schwache Flecken sind im blauen oder Hg-Licht zu erkennen. Bei Anwendung von α-Cyclodextrin und J_2 zeichnen sich gesättigte Säuren als weiße Flecken auf bläulichpurpurnem Untergrund ab, ungesättigte Säuren als braune Flecken oder als hell- oder dunkelblaue Schatten (oft erst nach 24 Std Belüftung). Acetylensäuren und Dicarbonsäuren verhalten sich ähnlich wie die gesättigten Säuren. Chromatogramme von Estern werden mit einer methanolischen Lösung von Thioharnstoff besprüht und in eine wäßrige ammoniakalische Lösung von Silbernitrat getaucht. Dabei bildet sich Silbersulfid. Es erscheinen helle Flecken auf gelblichgraugrünem Untergrund. Gesättigte Säuren lassen sich mit Jod nach Einführung von Doppelbindungen nachweisen (z. B. durch Überführen in Allylester). In einer Tabelle sind

die R_f-Werte der untersuchten Fettsäuren zusammengestellt. Bemerkenswert ist, daß in einem gewissen Bereich Säuren mit 2 Doppelbindungen ungefähr den gleichen R_f-Wert haben, wie solche Säuren, die nur eine Doppelbindung besitzen, dafür aber um 2 Methylengruppen kürzer sind. Der Nachweis von gesättigten neben ungesättigten Säuren läßt sich nicht ohne weiteres führen. Aus diesen Gründen ist die Ermittlung der Kettenlänge der Fettsäuren erforderlich. Zu diesem Zwecke werden die Säuren mit Hilfe von PtO_2 bei vermindertem Druck nach PARR hydriert und im Vergleich mit dem Gemisch der nicht hydrierten Säuren chromatographiert. Durch Chromatographie bei tiefen Temperaturen kann die Trennung der Fettsäuren mitunter verbessert werden; es können z. B. cis-trans-Isomere (Ölsäure-Elaidinsäure) bei —10° C bis 0° C bzw. —18° C bis —10° C getrennt werden. Auch wurden Versuche mit C_{12}-, C_{14}-, C_{16}- und C_{18}-Säuren mit 0 bis 3 Doppelbindungen bei —20 bis —78° C durchgeführt. Für die quantitative Bestimmung von Säuren, Estern und Glyceriden werden Indicatoren wie Jod, α-Cyclodextrin und Jod, Bleitetraacetat sowie Lipase und α-Cyclodextrin und Jod oder Bleitetraacetat benutzt. Die quantitative Messung der Flecken erfolgt mit dem Densitometer (gelbe Flecken bei 445 mμ, weiße Flecken auf purpurnem Untergrund bei 525 mμ). Die Transparenz des Papiers wird durch Imprägnieren mit Silicon erhöht. Die Bezirke unter den Densitometerkurven werden mit dem Planimeter ausgemessen. Mit reinen Substanzen lassen sich gut übereinstimmende Werte erhalten. Bei verschieden großen Mengen sind sie auch direkt proportional, bei Gemischen ist dies nicht der Fall. Aus diesem Grunde sind Modellgemische, die die unbekannten Verbindungen bis auf etwa 10% Abweichung enthalten, im Vergleich mit unbekannten Gemischen chromatographiert worden. Zur quantitativen Bestimmung von gesättigten und ungesättigten Komponenten eines Gemisches müssen getrennte Chromatogramme hergestellt werden. Die quantitative Bestimmung radioaktiver Lipide ist unabhängig vom Vergleich mit bekannten Substanzen, vorausgesetzt daß die Aktivität gleichmäßig verteilt ist. Nichtaktive Lipide lassen sich mit radioaktivem Diazomethan in ^{14}C-Methylester überführen und können dann wie radioaktive Lipide chromatographiert werden. Als Lösungsmittel für die Chromatographie von Mono-, Di- und Triglyceriden dienen Gemische von 85% Essigsäure-15% Wasser oder 60% Tetrahydrofuran-40% Wasser oder von 25 Teilen Chloroform-75 Teilen Methanol-5 Teilen Wasser. Mit dem 1. Gemisch können freie Säuren und andere Verunreinigungen, mit dem 2. Monoglyceride und mit den Chlorkohlenwasserstoffen (Chloroform ist besser als Tetrachlorkohlenstoff) verschiedene Triglyceride nachgewiesen werden. Am Schluß der Arbeit wird die Untersuchung von *Maifischöl* bekanntgegeben. Nebenher ist die Untersuchungsmethodik auch auf die Analyse von Fettsäuren des *Rapssamenöles* sowie eines synthetischen Fettsäuregemisches (Palmitölsäure der Bios Labs. Inc.) ausgedehnt. Die Arbeit enthält viele weitere Einzelheiten.

[1] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **34**, 377—386 (1957). Univ. Austin, Minn. (USA). H. KATHEN

Über die Sichtbarmachung von ungesättigten Lipoiden auf Papier und in histologischen Schnitten berichtet J. BARROLLIER[1]. Auf dem Papier oder in histologischen Schnitten können gesättigte und ungesättigte Fette differenziert werden, indem man an die ungesättigten Bindungen der Fettsäuren Halogen (Jodchlorid, Jodbromid, Jod) addiert, das Halogen in Halogensilber überführt und das letzte schließlich zu Silber reduziert. Zu diesem Zweck müssen getrocknete und durch Erhitzen fixierte Pherogramme zur Entfernung von Puffersalzen kurz mit dest. Wasser gewaschen (5 min) und dann wieder getrocknet werden. Anschließend kommen sie 5 min in frisch hergestellte fast gesättigte Lösung von Jodchlorid oder Jodbromid, danach erfolgt 1 Std Waschen mit dest. H_2O (5mal Wechseln) und

Einbringen des Streifens für 5 min in eine wäßrige 0,2 n $AgNO_3$-Lösung (Entfernung des $AgNO_3$-Überschusses durch 10 min Waschen mit Wasser, 40 min Waschen mit 0,1 n HNO_3 und 10 min Waschen mit Wasser). Die Schwärzung des Halogensilbers erfolgt mit Eukobrom (10—15 min, gründliches Auswaschen!). In Modellversuchen war die Reaktion für *ungesättigte aliphatische Verbindungen* spezifisch. Von den Bestandteilen kommen demnach nur die *ungesättigten Fettsäuren* zur Reaktion. *Proteine, gesättigte Fette, gesättigte Phosphatide, Vitamin C, ungesättigte Steroide und Nucleinsäuren* reagieren nicht. Weniger spezifisch ist die Anfärbung mit Leukotriphenylmethanfarbstoffen (z. B. Leukomalachitgrün u. a.), bei der neben ungesättigten Fetten auch gesättigte Phosphatide erfaßt werden. Die praktische Durchführung erfolgt durch Baden in einer Lösung dieser Substanz (hergestellt aus Malachitgrün mit Natriumdithionit). Danach muß 1½ Std gewässert werden (häufig Wasser wechseln!). Die Anwendung dieses Verfahrens auf Normalseren hat ergeben, daß gesättigte und ungesättigte Lipoide in gleichen Zonen lokalisiert sind (β-Globulinbereich). Einzelheiten über die Färbetechnik histologischer Präparate mit den geschilderten Methoden sollen an anderer Stelle berichtet werden.

[1] Naturwissenschaften **44**, 428 (1957); Schering A.-G. Berlin-West.

Zur Bestimmung der Gallensäuren gibt D. I. Finjko[1] zwei Verfahren an, um die durch die Mitfluorescenz des Cholesterins verursachten Schwierigkeiten zu beseitigen. Im ersten Verfahren wird das Cholesterin durch Äther ausgewaschen, im zweiten verwendet man Schwefelsäure, die mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt wird. In diesem Falle fluoresciert das Cholesterin nicht. Eine geringe Fluorescenz der Schwefelsäure wird dadurch ausgeschaltet, daß man dieselbe Säure zur Herstellung der Standards verwendet. — *Ausführung* (kurz). 1. Man fällt die Proteine durch Zusatz von 3 ml 96%igem Äthanol zu 1 ml Blutserum, zentrifugiert 2mal und dampft ein (30—50° C), extrahiert 3mal mit je 5 ml Äther, setzt 4 ml konz. Schwefelsäure hinzu und mißt die „grüne" Fluorescenz durch Vergleich mit Standardlösungen (0,1—0,3 mg-% glykocholsaures Natrium in H_2SO_4). 2. Nach dem Fällen der Proteine wird bei 30—50° C nicht ganz bis zur Trockne eingedampft, dann werden 4 ml Schwefelsäure (D 1,42) zugegeben und (wie oben, am nächsten Tage) die Fluorescenz mit den gleichen Standards gemessen (diesmal die „blaue" Fluorescenz). — Verfahren 1 ist bei Gesunden und Gelbsuchtkranken, 2 bei Botkinkranken geeignet. — Zum Schluß werden die üblich gefundenen Mengen an Gallensäuren (bis zur todbringenden von 70 mg-%) klinisch angegeben. Beide Abwandlungen des Verfahrens ergeben Werte mit ±10—20% Fehler (bedingt durch gewisse subjektive Meßbewertung).

[1] Laborat. Delo **3**, H. 4, 16—20 (1957) [Russisch]. A. v. Wilpert

Die Brauchbarkeit von Debye-Scherrer Diagrammen und IR-Spektren zum Nachweis von einigen Sterinen und ihrer Digitonide wird von W. T. Beher, J. Parsons und G. D. Baker[1] kritisch untersucht. In den IR-Spektren von Cholesterin (S_1), Dihydrocholesterin (S_2), Sitosterin (S_3), Stigmasterin (S_4), Androstendiol (S_5) und 17-Methylandrosten-3β, 17 β-diol (S_6) sind zwar die charakteristischen Banden der Methyl- und Methylengruppen (1475 und 1375 cm^{-1}), der Hydroxylgruppen (1055 bis 950 cm^{-1}), der Doppelbindungen in der Seitenkette (975 cm^{-1}) und in dem Ring (840 und 800 cm^{-1}) gut zu erkennen. Eine eindeutige Identifizierung ist aber bei kleinen Verunreinigungen sehr schwierig und in den meisten Fällen unmöglich. Die Debye-Scherrer Diagramme derselben Sterine (S_1—S_6) sind dagegen erheblich stärker differenziert. Sowohl die Netzebenen-

abstände als auch die relativen Intensitäten der charakteristischen Linien ergeben die Möglichkeit, die Sterine von C_{27} bis C_{29} zu identifizieren. Die IR-Spektren der Digitonide der entsprechenden Sterine sind mit dem Absorptionsspektrum des reinen Digitonins identisch. Dies wird von den Verff. aus Untersuchungen von Gemischen und Verbindungen des Digitonins mit den Sterinen als Maskierungseffekt gedeutet. Auch die Röntgendiagramme ergeben trotz einiger Unterschiede für die Digitonide der Sterine (S_1 bis S_6) keine eindeutige Möglichkeit zur Identifizierung. Die Arbeit enthält die IR-Spektren, die Debye-Scherrer Diagramme und tabellarische Aufstellungen der Netzebenenabstände und Intensitätsverhältnisse der untersuchten Verbindungen.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1147—1151 (1957). Henry Ford Hospital, Detroit, Mich. (USA). H. Specker

Zur Papierchromatographie der neutralen Steroide verwenden J. Kučera, Ž. Procházka und K. Vereš[1] das bereits früher[2] beschriebene System der umgekehrten Phasen mit Petroleum (Siedepunkt 200—220° C) als fixer Phase, das noch weiter ausgebaut wird. Es wird auf Whatman-Papier Nr. 4 absteigend chromatographiert. Folgende vier Lösungsmittelsysteme haben sich bewährt: 1. Imprägnierung des Papiers mit dem Gemisch von 10% Petroleum (Kp 200—220° C) + 90% Petroläther (Kp 40—60° C). Laufmittel: 80% Methanol, 5% Butanol, 15% Wasser. (Mit diesem System lassen sich viele Steroide und Derivate trennen, darunter acetylierte und nicht acetylierte Stoffe, die bei der Oxydation von 3β-Acetoxy-5,6-dibrom-cholestan mit Chromsäureanhydrid entstehen.) — 2. Imprägnierung: 30% Petroleum + 70% Petroläther. Laufmittel: a) 60% Äthanol, 40% Wasser; b) 80% Äthanol, 20% Wasser. — 3. Imprägnierung: 40% Petroleum + 60% Petroläther. Laufmittel: 88% n-Propanol, 12% Wasser (besonders für stark lipophile Stoffe und ihre Acylderivate). — 4. Imprägnierung: 20% Petroleum + 80% Petroläther. Laufmittel: Benzylalkohol (für Cholestan, Δ^5-Cholesten). — 5. Petroläther. Die Chromatographie mit Petroläther allein eignet sich besonders zur raschen qualitativen Analyse von Gemischen mit 2—3 Stoffe, die sich durch ihre Polarität unterscheiden. Die Analyse dauert einschließlich der Sichtbarmachung der Flecken nur 10—20 min. (Mit den Systemen 1 und 3 sind für eine Laufstrecke von 30 cm 5 Std, mit den Systemen 2 und 4 12—15 Std erforderlich.) — Die Entwicklung der Flecke erfolgt meist auf die früher angegebene Art. Zur Kenntlichmachung der Δ^5-Steroide erweist sich außerdem ein Zusatz von 10—20% Thionylchlorid zur gesättigten Lösung von Antimon(III)-chlorid in Chloroform als vorteilhaft. 5,6-Dibromderivate kann man sichtbar machen, indem man das Chromatogramm im Dunkeln in 1%ige $AgNO_3$-Lösung taucht, wäscht, 2—3 sec belichtet und wie eine Photographie entwickelt. Lipophile Stoffe (Cholestan und Δ^5-Cholesten) können als blaue Flecke auf hellblauem Grund nachgewiesen werden, indem man das Chromatogramm 15 min in 0,05%iger Eriochromcyaninlösung badet und dann mit 1%iger Essigsäure und 1%iger K_2CO_3-Lösung wäscht. — Weitere Einzelheiten sind der Originalarbeit zu entnehmen.

[1] Chem. Listy **51**, 97—102 (1957) [Tschechisch]. Chem. Inst., Akad. Wiss. Prag. — [2] Procházka, Ž., L. Lábler und Z. Kotásek: Chem. Listy **48**, 1066 (1954); vgl. diese Z. **149**, 369 (1956). A. Kurtenacker

Eine Methode zur chemischen Bestimmung von Oestradiol, Oestron und Oestriol im periphären Blut der Frau verwendete A. Puck[1] für eine klinische Reihenuntersuchung an gesunden Personen und Patienten mit bestimmten Krankheitsbildern. — *Arbeitsweise.* 20 ml Plasma werden, um das Oestriol erfassen zu können, auf p_H 2 angesäuert und dann nach der Methode von A. H. Veldhuis[2]

extrahiert. Ohne die Oestriolfraktion abzutrennen wird unmittelbar nach den früheren Angaben des Verf.[3] chromatographiert. In Testversuchen wurden von den dem Plasma zugesetzten Oestrogenen (3—20 μg/20 ml Plasma) 90—105% wiedergefunden. Eine große Zahl klinisch-chemischer Anwendungsbeispiele informiert über die Brauchbarkeit der Methode.

[1] Klin. Wschr. **1957**, 808—812. Univ.-Frauenklinik Bonn. — [2] J. biol. Chemistry **202**, 107 (1953); vgl. diese Z. **144**, 459 (1955). — [3] Klin. Wschr. **1955**, 865.

H. Pelzer

Die Identifizierung von Corticosteron in menschlichem Plasma und seine Bestimmung durch Isotopenverdünnung gelang R. E. Peterson[1]. — *Arbeitsweise.* 30—40 ml heparinisiertes Plasma wurden mit 0,3—0,4 μg Corticosteron-4-^{14}C (4400 Imp./min), gelöst in 0,05—0,1 ml 50%igem Äthanol, versetzt. Nach Extraktion mit 2—2,5 Vol. gereinigtem Tetrachlorkohlenstoff-Dichlormethan (1:1) wurde die organische Phase mit 0,01 n Natronlauge, 0,02 m Essigsäure und Wasser gewaschen und im Stickstoffstrom abgedampft. Durch Chromatographie auf Whatman-Papier Nr. 1 in einem modifizierten Bush-System[2] (Cyclohexan-Benzol-Methanol-Wasser, 4:4:2:1) erreichte man eine so intensive Reinigung des Corticosterons (I), daß eine nachfolgende Bestimmung durch Fluorescenzmessung[3] und Messung der Radioaktivität hinreichend spezifisch für I war. — Zum Beweis der Spezifität arbeitete der Verf. größere Mengen Plasma auf und schaltete eine Reinigung an Florisil zwischen die Plasmaextraktion und die Papierchromatographie ein. Die so erhaltene I-Fraktion wurde durch Fluorescenzabsorptions- und -emissionsspektrum, Schwefelsäurespektrum, Acetylierung und erneuter Papierchromatographie im gleichen System und auch durch enzymatische Reduktion zu Tetrahydrocortison[4] jeweils im Vergleich mit reinem I als solches identifiziert. — In einer kritischen Betrachtung über die Genauigkeit der Bestimmung wurden folgende Fehlerbreiten angegeben: Bei 0,5 μg ±20%, bei 1,0 μg ±15%, bei >2,0 μg ±5%. Die so bestimmten Konzentrationen von I in menschlichem Plasma betrugen bei gesunden Personen 0,5—2,0 μg-% (Mittel 1,1 μg-%), während Hydrocortison (II)[5] mit 15 μg-% gefunden wurde. Patienten mit Addisonscher Krankheit und mit Nebennierenencarcinom zeigte 5,6 μg-% I und 260 μg-% II. Eine 8stündige Dauerinfusion von ACTH erhöhte den I-Spiegel bei einer gesunden Versuchsperson auf 7,5—10 μg-%.

[1] J. biol. Chemistry **225**, 25—37 (1957). Nat. Inst. Health, Bethesda, Maryland (USA). — [2] Bush, I. E.: Biochemic. J. **50**, 370 (1951/52); vgl. diese Z. **137**, 440 (1952/53). — [3] Sweat, M. L.: Analyt. Chemistry **26**, 773 (1954); vgl. diese Z. **145**, 381 (1955). — [4] Tomkins, G., und K. J. Isselbacher: J. Amer. chem. Soc. **76**, 3100 (1954). — [5] Peterson, R. E., J. B. Wyngaarden, S. L. Guerra, B. B. Brodie und J. Bunim: J. clin. Invest. **34**, 1779 (1955).

H. Pelzer

Die colorimetrische Mikrobestimmung von Corticoiden mit Hilfe von α,α'-*Dipyridyl* oder *4,7-Diphenyl-1,10-phenanthrolin* (Bathophenanthrolin)[2] hat nach N. M. Mazarella[1] gewisse Vorteile gegenüber den anderen Reduktionsverfahren. Sie beruht auf der Reduktion von Fe^{III} zu Fe^{II} und Farbkomplexbildung des letzteren mit einem der beiden Reagentien. Diese Reduktion ist spezifischer für Corticoide (α-Ketole) als selbst diejenige mit Tetrazoliumsalzen. Progesteron und Testosteron sowie die C_{21}-Acetate von Corticoiden reagieren nicht. — Die folgenden *Arbeitsvorschriften* wurden an Reinsubstanzen entwickelt: α,α'-*Dipyridyl(I)-Verfahren.* Zu 2 ml der äthanolischen Steroidlösung (25—100 μg) gibt man 0,5 ml einer 1,2%igen Lösung von I in aldehydfreiem Äthanol und 0,5 ml einer Lösung von

80 mg $FeCl_3 \cdot 6\ H_2O$ in 20 ml Äthanol. Man schüttelt 15—20 sec, versetzt mit 1 ml Pyridin, schüttelt nochmals 15—20 sec, erhitzt 45 min im Wasserbad von 59—60° C und kühlt wieder in kaltem Wasser ab. Die colorimetrische Messung nimmt man sodann bei 520 mμ vor. — *Bathophenanthrolin(II)-Verfahren.* Die Probelösung (mit 2—15 μg Corticoid) wird ebenso behandelt, wie oben beschrieben. Die Reagenslösung besteht aus 200 mg II in 50 ml Äthanol; die Eisenlösung enthält 20 mg $FeCl_3 \cdot 6\ H_2O$ in 20 ml Äthanol. Gemessen wird bei 533 mμ.

[1] J. biol. Chemistry **225**, 239—246 (1957). Vet. Administ. Hosp., Washington, D.C. (USA). — [2] Smith, G. F., W. H. McCurdy jr. u. H. Diehl: Analyst **77**, 418 (1952); vgl. diese Z. **139**, 234 (1953). H. Pelzer

Die photolytische Mikrobestimmung von Vitamin A im Blutserum nach K. Kimura und A. Fujita[1] beruht auf der Zerstörung von Vitamin A im UV-Licht. Die Menge des Vitamins A wird am Rückgang der Extinktion bei 328 mμ gemessen. Das Verfahren geht auf O. A. Bessey, O. H. Lowry, M. J. Brook und J. A. Lopez[2] zurück und ist von Y. Sahashi, F. Saito, M. Yoshida, A. Nakayama, K. Miyazaki und K. Harashima[3] für die japanischen Verhältnisse modifiziert worden. In dieser Modifikation haben die Verff. das Verfahren nachgeprüft und sich besonders mit der Reinigung des Kerosin-Xylolgemischs beschäftigt. Sie haben zeigen können, daß die Extinktion dieses Gemischs bei 328 mμ während der UV-Bestrahlung zunimmt, so daß eine Korrektur notwendig wird, die sich aus einem Blindversuch mit dem Gemisch allein ergibt. Die im menschlichen Serum nach diesem modifizierten Verfahren bestimmten Vitamin A-Werte waren in guter Übereinstimmung mit denjenigen, die mit einer Glycerindichlorhydrin-Mikromethode gefunden wurden.

[1] J. Vitaminol. (Kyoto) **3**, 155—164 (1957). Kitasato Inst., Takanawa, Tokyo (Japan). — [2] J. biol. Chemistry **166**, 177 (1946); vgl. auch diese Z. **138**, 237 (1953). — [3] Vitamins **6**, 589 (1953). L. Acker

Bei der Bestimmung von gebundenem Vitamin B_{12} im Blut macht O. N. Miller[1] von der Tatsache Gebrauch, daß gebundenes Vitamin B_{12} von aktiver Tierkohle nicht adsorbiert wird. Hierzu wird Plasma oder Blut mit Aktivkohle (tierischen Ursprungs) in einer Menge von 75 mg/ml versetzt und 15 min mechanisch geschüttelt. Man zentrifugiert 15 min bei 25000 g und 5° C. In der überstehenden Flüssigkeit, die das gebundene Vitamin B_{12} enthält, bestimmt man dieses nach der mikrobiologischen Methode von H. L. Rosenthal und H. P. Sarett[2].

[1] Arch. Biochem. Biophysics **68**, 255—262 (1957). Tulane Univ. School Med., New Orleans, La. (USA). — [2] J. biol. Chemistry **199**, 433 (1952); vgl. diese Z. **141**, 221 (1954). L. Acker

Die spektralphotometrische Bestimmung von Kohlenoxydhämoglobin und Methämoglobin in einem Drei-Komponentensystem wird von W. G. Zijlstra und C. J. Muller[1] beschrieben. Die bekannten mathematischen Ansätze zur Bestimmung eines 3-Komponentensystems sind am Beispiel der Bestimmung von *Oxyhämoglobin*, *Kohlenoxydhämoglobin* und *Methämoglobin* im menschlichen Blut ausführlich erläutert und die Konstanten zur Bestimmung von Methämoglobin und Kohlenoxydhämoglobin durch Messung der Extinktion der reinen Substanzen bei vier Wellenlängen (562, 558, 540 und 523 mμ) angegeben. Für eine genaue Arbeitsvorschrift muß wegen der vielen Einzelheiten auf das Original verwiesen werden.

[1] Clin. chim. Acta (Amsterdam) **2**, 237—245 (1957). Univ. Groningen (Niederl.). H. Specker

Zur colorimetrischen Bestimmung von Harnsäure in Plasma und Serum haben E. R. Hausman, G. T. Lewis und J. S. McAnally[1] die von A. Kern und E. Stransky[2] angegebene Methode ähnlich dem kürzlich von R. M. Archibald[3] beschriebenen Verfahren umgearbeitet. — *Ausführung.* 2 ml Serum oder Plasma werden nacheinander mit 14 ml Wasser, 2 ml 10%iger molybdänfreier Natriumwolframatlösung und 2 ml 0,66 n Schwefelsäure versetzt. Man filtriert, gibt zu einem aliquoten Teil (5 ml) des Filtrats unter Schütteln 2,6 ml Glycerin-Silicatreagens (6 Volumina 10%ige Natriumsilicatlösung und 1 Volumen Glycerin) und 0,4 ml Benedicts Harnsäurereagens[4], mischt gut durch, läßt das Reaktionsgemisch noch 15 min stehen (danach ist maximale Farbintensität erreicht, die etwa 10 min anhält) und mißt dann die Extinktion der erhaltenen Farbsalzlösung bei 620 mμ. 5 ml einer Standardlösung, die 0,004 mg Harnsäure/ml enthält, sowie 5 ml Wasser als Blindlösung werden in derselben Weise behandelt wie die Plasma- oder Serumfiltrate. Die erhaltenen Werte stimmen mit den Ergebnissen der Vergleichsanalysen gut überein.

[1] Clin. Chemistry **3**, 657—658 (1957). Univ. Miami, Coral Gables, Fla. (USA). — [2] Biochem. Z. **290**, 419 (1937); vgl. diese Z. **118**, 152 (1939/40). — [3] Clin. Chemistry **3**, 102 (1957); vgl. diese Z. **161**, 158 (1958). — [4] Vgl. dazu diese Z. **57**, 62 (1918).

K. Machner

Ein Ionenaustauscher-Verfahren zur Abtrennung und Bestimmung von Harnsäure (HS) in biologischen Flüssigkeiten beschreiben B. Shapiro, D. Seligson, R. Jessar, W. Garfinkle und D. Senesky[1]. — *Arbeitsweise.* Man spült 100 g Dowex 2-X8, (50—100 mesh) in eine Glasröhre von 5 cm Durchmesser und 50 cm Länge, wäscht das Harz mit 1000 ml 1 n Salzsäure, dann mit dest. Wasser bis zur nahezu neutralen Reaktion, hierauf mit 1000 ml 1 n Natronlauge und wieder mit Wasser, bis dieses fast neutral reagiert. Schließlich läßt man 1000 ml 10%ige Natriumchloridlösung passieren und wäscht anschließend mit Wasser chloridfrei. Nun füllt man 6 cm des so präparierten Harzes in eine schmale, mit Aluminiumoxydstücken und einem Glaswattebausch versehene Glasröhre, gibt auf die Säule eine 50—200 μg HS entsprechende Menge der Untersuchungsflüssigkeit und stellt den Ablaufhahn auf einen Durchgang von 8 Tropfen/min ein. Man wäscht mit 10 ml Wasser, dann mit 10 ml 0,1 n NaCl-Lösung, nochmals mit 10 ml Wasser und eluiert schließlich mit 0,005 n Salzsäure. Bei der Aufarbeitung von Serum und Harn erscheint die gesamte HS in den ersten 15 ml des Eluates; liegen andere Körperflüssigkeiten zur Untersuchung vor, so muß das Eluat fraktioniert werden. Die HS-Konzentration im Eluat kann direkt durch Vergleich der Extinktion bei 286 mμ mit den Werten einer Standardkurve ermittelt werden (Diagramme im Original). Diese wird erhalten, indem man von einer Lösung von 10 mg nach der beschriebenen Methode gereinigter HS in 200 ml Wasser 0, 25, 50, 100 und 150 μg HS entsprechende aliquote Teile nach der beschriebenen Technik untersucht. Weitere Bestimmungsverfahren sind die colorimetrische Standardmethode, die von Brown modifizierte Methode von Folin und folgende *enzymatische Technik*: Man bringt in zwei Gläser (1 und 2) je 5 ml des Eluates, fügt zu (1) 2 Tropfen konz. Salzsäure, zu (2) 0,5 ml einer 0,2 %igen Lösung von Uricase in 7,5%iger Glycinpufferlösung von p_H 9,4 und schüttelt beide Ansätze kräftig um. Nach 2stündigem Stehen bei Raumtemperatur versetzt man (1) mit 0,5 ml der Uricaselösung und (2) mit 2 Tropfen konz. Salzsäure, schüttelt wieder und bestimmt in beiden Lösungen die Extinktion bei 286 mμ. Da Salzsäure die Enzymreaktion sofort unterbindet, ergibt die Differenz der Extinktionen den Gehalt an HS.

[1] Clin. Chemistry **3**, 169—177 (1957). Univ. Philadelphia, Pa. (USA).

K. Söllner